

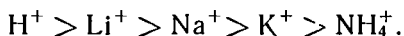
## Глава 13

### «СИЛЬНЫЕ» КИСЛОТЫ

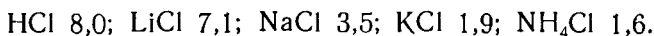
Обычные кислоты — соляная, азотная, хлорная и серная — имеют много свойств, общих с другими электролитами, но их диссоциация на ионы водорода (или  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и их способность самих действовать как растворители наделяют их некоторыми характерными особенностями, которые отдельно описываются в этой главе.

#### Водные растворы соляной кислоты

Термодинамические свойства водных растворов соляной кислоты показывают удивительное сходство с растворами хлорида лития (приложение 8.10). Осмотические коэффициенты и коэффициенты активности соляной кислоты, хлоридов щелочных металлов и хлорида аммония образуют очень правильную группу непересекающихся кривых, причем эти коэффициенты при любой данной концентрации уменьшаются в ряду



Коэффициенты активности могут быть количественно выражены сочетанием теории Дебая—Хюккеля с концепцией ионной гидратации, которая обсуждалась в гл. 9. Величины «чисел гидратации» ( $h$ ), удовлетворяющие уравнению (9.25) при  $25^\circ$ , равны



Следует напомнить, что эти величины представляют собой некоторое выражение общего взаимодействия ион — растворитель. Мы утверждаем, что термодинамические свойства раствора такие же, какие можно было бы ожидать, если бы «молекула» растворенного вещества состояла из двух ионов, сольватированных общим числом  $h$  молекул воды, хотя в действительности кинетическими частичками (возьмем в ка-

честве примера хлорид лития) являются негидратированный ион хлора и ион лития, гидратированный 7,1 молекулами воды. С этой точки зрения высокое значение для числа гидратации иона водорода в соляной кислоте вполне приемлемо. Хорошо знакомая формула  $H_3O^+$  является не более чем утверждением, что в любой данный момент времени протон должен быть у той или иной молекулы воды. Весьма вероятно, что его присутствие приводит к усилению временных связей этой молекулы со своими соседями, что дает для иона водорода большое термодинамическое число гидратации.

Бескомб и Белл [1a] и Вейт [16] нашли, что изменение функции кислотности Хамметта с концентрацией в растворах сильных кислот (вплоть до 8 м) согласуется с числом гидратации протона  $H^+(H_2O)_4$ . К аналогичному заключению пришли Экк, Мендель и Буг [1c] в результате изучения дифракции рентгеновских лучей в концентрированных растворах соляной кислоты. Такой агрегат не является обычно серьезным препятствием для подвижности иона при электропроводности или диффузии, так как основной перенос ионов водорода осуществляется путем «скачков» протона от одной молекулы воды к другой в гораздо большей степени, чем собственным движением целого агрегата (стр. 152). Представление о таком несколько аномальном механизме переноса иона водорода неизбежно, когда нужно объяснить очень высокую подвижность этого иона. Однако возникает вопрос, почему концентрационная зависимость как электропроводности, так и чисел переноса соляной кислоты так успешно рассматривается теорией, развитой в гл. 7 для нормальных электролитов, в которых перенос осуществляется обычным движением ионов через растворитель? Ответ вытекает из рассмотрения теоретического выражения.

Эквивалентная электропроводность иона какого-либо электролита дается уравнением (7.25), где  $\frac{\Delta X}{X}$  — эффект релаксации, причем  $\Delta X$  выражает дополнительное поле, действующее на ион, вызванное полем окружающих ионов. Это чисто электростатический эффект, и его действие заключается просто в стимулировании перескоков протонов так же, как он действует в случае обычного движения ионов. Следовательно, фактор  $\left(1 + \frac{\Delta X}{X}\right)$  можно применить к соляной кислоте. Член  $\left(\frac{F^2}{6\pi\eta N} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}\right)$  выражает электрофоретический эффект. Это гидродинамический эффект, поэтому его действие распространяется на ионы хлора, но нельзя ожидать, что он сказывается

на перескоке протонов. Однако никогда нельзя утверждать, что только механизм перескока протона обуславливает электропроводность иона водорода; если группа молекул воды связана с протоном, то она будет двигаться в электрическом поле, даже если не происходит перескока протона. Действительно, необходимы перескоки лишь относительно небольшого числа протонов, чтобы обеспечить наблюдаемую электропроводность; остальные ионы водорода будут двигаться обычным способом с подвижностью, вероятно, сравнимой с подвижностью ионов лития. Электрофоретический член в уравнении (7.25) уже не включает в себя непосредственно подвижность ионов, и первый фактор может быть записан в виде

$$\left( \lambda_a^0 + \lambda_n^0 - \frac{F^2}{6\pi\eta N} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha a} \right),$$

где  $\lambda_a^0$  — аномальная, или обусловленная перескоком протонов часть предельной электропроводности, а  $\lambda_n^0$  — часть, обусловленная нормальным движением. Электрофоретическая поправка та же самая, однако общая величина  $\lambda_{H^+}$  обусловлена двумя процессами. Это означает, что уравнение (7.25) применимо к иону водорода в соляной кислоте. Действительно, это уравнение даже в упрощенном виде (7.36) очень хорошо описывает изменение эквивалентной электропроводности с концентрацией вплоть до нескольких десятых моля на литр. Те же самые аргументы, конечно, объясняют успех уравнения (7.40) при описании наблюдаемых чисел переноса. Значение параметра размера иона  $a$  в уравнении для чисел переноса равно 4,4 Å, а в уравнении для электропроводности 4,3 Å; они очень близки к величине (4,47 Å), требуемой уравнением Дебая—Хюккеля для коэффициента активности. Только при достаточно высоких концентрациях электропроводность уменьшается быстрее, чем предсказывает уравнение (7.36).

Электропроводность растворов соляной кислоты была тщательно изучена Оуэном и Суитоном [1d] в широком интервале концентраций и температур (табл. 13.1). При концентрациях ниже примерно 0,1 н. их результаты могут быть точно представлены уравнением (7.36), причем величина параметра  $a$  берется равной 4,3 Å при всех температурах от 5 до 65°. В этих относительно разбавленных растворах соляная кислота, таким образом, ведет себя как нормальный, неассоциированный электролит. Однако при более высоких концентрациях электропроводность падает быстрее, чем предсказывает уравнение (7.36). Так, в 4 н. растворе при 25° наблюдаемая эквивалентная электропроводность  $\Lambda = 200,1$ ; даже при введении поправки на макроскопическую величину вязкости ( $\eta/\eta^0 =$

= 1,255 при концентрации 4 н. и 25°), как это сделано в уравнении (11.50), вычисленная величина уменьшается лишь до  $\Lambda = 258$ , т. е. все еще примерно на 25% завышена. Поскольку уравнение (11.50) сравнительно успешно было применено к другим концентрированным неассоциированным электролитам (рис. 11.5), кажется, что следует прибегнуть к некоторому специальному объяснению его несостоятельности в случае соляной кислоты. Ассоциация в молекулы хлористого водорода не может служить объяснением, ибо слишком низкое давление пара хлористого водорода над 4 н. раствором исключает сколько-нибудь заметную концентрацию таких молекул в жидкости.

Таблица 13.1

**Эквивалентная электропроводность ( $\Lambda$ ) концентрированных водных растворов соляной кислоты**

| <i>c</i> | 5°    | 15°   | 25°   | 35°   | 45°   | 55°   | 65°   |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0        | 297,6 | 361,9 | 426,0 | 489,0 | 550,2 | 609,3 | 666,6 |
| 0,25     | 266,2 | 322,1 | 377,4 | 431,1 | 482,8 | 531,9 | 578,2 |
| 1,00     | 235,2 | 284,0 | 332,3 | 379,4 | 424,9 | 468,2 | 509,2 |
| 2,25     | 192,0 | 230,9 | 270,0 | 308,6 | 346,1 | 382,1 | 416,3 |
| 4,00     | 143,5 | 171,6 | 200,1 | 228,6 | 256,9 | 284,2 | 310,1 |
| 6,25     | 97,9  | 116,0 | 134,7 | 153,6 | 172,5 | 191,2 | 209,5 |
| 9,00     | 61,3  | 72,2  | 83,5  | 94,9  | 106,6 | 118,2 | 130,0 |

Данные заимствованы из работы Оуэна и Суитоа [1 d]. Значения  $\Lambda^0$ , приведенные в оригинальной статье, отличаются от данных этой таблицы примерно на 0,2 единицы. Эти  $\Lambda^0$  были получены из уравнения [7.37] по результатам измерений с растворами, имеющими концентрацию ниже 0,1 н.

Однако особый механизм перескока протонов, которым в основном обеспечивается перенос этих ионов (гл. 6), приводит к некоторому приемлемому объяснению. При высоких концентрациях электролита, о которых идет речь, значительная часть молекул воды должна быть ориентирована вокруг ионов таким образом, что эти молекулы уже не могут участвовать в нормально координированной или «водородно-связанной» структуре воды. Поэтому такие молекулы, вероятно, непригодны в качестве промежуточных пунктов для «перескакивающих» протонов, в результате чего подвижность протонов значительно снижается. Это предположение принадлежит Онзагеру [2], который далее указывает, что удельное сопротивление соляной, серной и азотной кислот достигает *максимума* порядка 1,3 *ом·см* при высоких концентрациях. Это

привело его к оценке времени диэлектрической релаксации воды, равного  $1,45 \cdot 10^{-12}$  сек. Величина, полученная из измерений на высоких радиочастотах, имеет порядок  $10^{-11}$  сек при комнатной температуре, следовательно, величина, установленная Онзагером, слишком низка. Она была, однако, получена при пренебрежении вкладом аниона в электропроводность. Учет этого обстоятельства должен привести к увеличению расчетной величины в согласии с опытом, но вычислить эту поправку довольно затруднительно.

### Серная кислота как ионизирующий растворитель

Серная кислота представляет исключительный интерес при изучении электролитов. Ее поведение в водных растворах имеет очень большое практическое значение, поскольку ее широко используют в химической промышленности, тогда как с теоретической точки зрения, вероятно, более ценные сведения были получены при изучении серной кислоты как растворителя для электролитов.

Большинство из существующих обширных сведений о свойствах растворов серной кислоты получено в результате недавних исчерпывающих исследований Гиллеспая и сотрудников [3]. Они нашли точку замерзания равной  $10,36^\circ$  для чистой серной кислоты (Канцлер и Жако нашли  $10,35^\circ$ ). Точка замерзания понижается при избытке как воды, так и серного ангидрида по отношению к точному стехиометрическому составу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Чистая жидкость имеет необыкновенно высокую электропроводность:

$$K_{sp}^{25^\circ} = 0,01033 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

$$K_{sp}^{10,4^\circ} = 0,00580 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Эта электропроводность увеличивается при избытке как воды, так и серного ангидрида, хотя, согласно Канцлеру и Жако, минимум электропроводности имеет место не точно при составе чистой серной кислоты, а при  $99,996 \pm 0,001\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Диэлектрическая постоянная, которая недавно была определена [5, 6], равна  $\epsilon_s(25^\circ) = 101$ , так что серная кислота является одним из немногих растворителей, имеющих диэлектрическую постоянную, более высокую, чем вода. Ее вязкость также необычно велика:

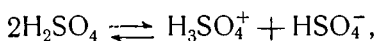
$$\eta_{25^\circ} = 0,2454 \text{ пз},$$

что примерно в 27 раз больше, чем у воды при  $25^\circ$ .

Таким образом, свойства, непосредственно связанные с поведением растворенных ионов, а именно самодиссоциация, ди-

электрическая постоянная и вязкость, характеризуются величинами, которые существенно выше, чем соответствующие величины для воды, и это обстоятельство проявляется в ряде интересных особенностей.

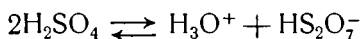
Электропроводность чистой серной кислоты приписывается диссоциации



для которой была вычислена кажущаяся константа диссоциации в моляльной шкале

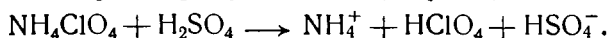
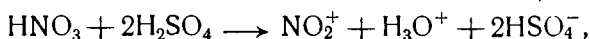
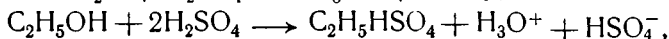
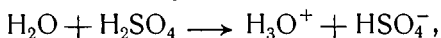
$$K = [\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-] = 1,7 \cdot 10^{-4}.$$

Предполагается, что одновременно имеет место другая реакция:



с константой диссоциации  $8 \cdot 10^{-5}$ . Такая значительная диссоциация растворителя очень усложняет интерпретацию как данных по криоскопии, так и данных по электропроводности растворов в этом растворителе. Общая концентрация продуктов диссоциации кислоты установлена равной 0,043 м, что сильно отличается от значения суммы концентраций ионов водорода и гидроксила в воде, равной  $2 \cdot 10^{-7}$ .

Серная кислота обладает замечательной растворяющей способностью как для органических, так и неорганических соединений. Например, хлористый сульфурил и трихлоруксусная кислота растворяются как неэлектролиты, тогда как бисульфаты и перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, азотная кислота, вода, серный ангидрид, *n*-пропил-амин, бензойная кислота, ацетон и спирты растворяются как электролиты. Интересной и неожиданной особенностью электрохимии растворов серной кислоты является следующий факт. Вследствие ярко выраженного протонно-донорного характера растворителя анионом, образующимся в растворах электролитов, почти всегда является бисульфат-ион, например, в следующих реакциях диссоциации:



В настоящее время единственно возможным методом изучения термодинамических свойств таких растворов являются измерения понижения точек замерзания, обширные исследо-

вания которых с привлечением современной экспериментальной техники недавно были выполнены Гиллеспаем и сотрудниками. Уравнения диссоциации, приведенные выше, были выведены на основании их исследований. Школа Гиллеспая пришла к заключению, что, как ранее предполагали Хаммет и Дейрап [7], межионные взаимодействия незначительны и находятся в пределах экспериментальных ошибок, и постулировала для обоснования этого крайне высокую «ферроэлектрическую» («ferroelectric») диэлектрическую постоянную для серной кислоты. В то время не было никаких надежных измерений диэлектрической постоянной серной кислоты, но Брэнд, Джеймс и Резерфорд [5] при измерениях радиочастотными методами на малых длинах волны порядка 10 см преодолели экспериментальные трудности определения диэлектрической постоянной этой высокопроводящей жидкости и показали, что эта величина приблизительно равна  $\epsilon_s = 110$  при  $20^\circ$ . Хотя эта величина выше, чем у воды, нельзя, конечно, считать, что она имеет «ферроэлектрический» порядок величины, поскольку она сравнима с диэлектрической постоянной жидкого цианистого водорода, а в этом растворителе (гл. 7) эффекты межионного взаимодействия не незначительны. Брэнд, Джеймс и Резерфорд указывают, что в качестве вероятного объяснения такого «псевдоидеального» поведения электролитов в серной кислоте может служить то обстоятельство, что ионная сила растворов, используемых в криоскопических исследованиях, неизбежно высока (более 0,05) вследствие сильной диссоциации самого растворителя. Можно было бы ожидать, что в этом интервале ионной силы коэффициент активности и осмотический коэффициент очень слабо изменяются с концентрацией, как это имеет место в воде. Они, действительно, показали, что осмотические коэффициенты ряда электролитов в растворах серной кислоты находятся в очень хорошем согласии с модифицированным Гуггенгеймом уравнением Дебая—Хюккеля [уравнение (9.13)].

### Электропроводность растворов в серной кислоте

Гиллеспай и сотрудники произвели также важные исследования электропроводности электролитов в серной кислоте с одновременными измерениями чисел переноса, вязкости и плотности. И в этом случае сильная диссоциация самого растворителя затрудняет измерения при низких значениях ионной силы, которые оказались столь ценными в случае водных и других растворов; тем не менее оказалось возможным сделать некоторые важные выводы. Несмотря на высокую вяз-

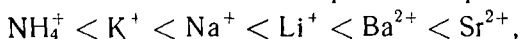
кость серной кислоты, значения эквивалентной электропроводности имеют тот же порядок величины, что и в случае водных растворов. Это становится понятным при рассмотрении чисел переноса: в измерениях Гитторфа для бисульфатов щелочных и щелочноземельных металлов самым высоким числом переноса для катионов оказалась величина 0,030 для иона калия в 0,6 м бисульфате калия. Было найдено, что эквивалентная электропроводность этого раствора  $\Lambda = 78$  (при  $25^\circ$ ), так что вклад катиона в электропроводность составляет только 2,3 единицы. В водных растворах такой же концентрации ион калия дает вклад в электропроводность около 50 единиц. Отношение подвижностей иона калия в воде и серной кислоте, таким образом, сравнимо с обратным отношением вязкостей этих растворителей и может считаться нормальным. Не наблюдалось заметного изменения чисел переноса с температурой в интервале  $25-60^\circ$ , хотя может иметь место небольшое увеличение.

Таким образом, наблюдаемые высокие значения электропроводности следует отнести главным образом за счет аномального механизма переноса аниона. Как отмечалось выше, в растворах электролитов в серной кислоте анионом почти всегда является бисульфат-ион,  $\text{HSO}_4^-$ . Естественным предположением является механизм «перескока протона» [8], такой, как, почти несомненно, существует для ионов водорода и гидроксила в воде, и это согласуется с известной ассоциацией молекул серной кислоты посредством «водородных связей». Ион  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , т. е. протон, сольватированный одной молекулой серной кислоты, проявляет аналогичную высокую подвижность, которая может быть приписана механизму такого же типа.

Эквивалентная электропроводность в серной кислоте сильно зависит от концентрации; так, например, для бисульфата калия эта величина уменьшается от  $\Lambda = 158$  при концентрации 0,1 м до 63 в 1 м растворе. Такое падение электропроводности не может быть вызвано только межионными эффектами и происходит даже в случае бисульфата аммония, вязкость растворов которого едва ли меняется с концентрацией, так что этот факт нельзя объяснить увеличением вязкости. Это явление, по-видимому, возникает благодаря некоторому влиянию ионов на процесс перескока протона, которым определяется подвижность аниона. Примерно такое же явление наблюдается в водных растворах соляной кислоты, но оно становится значительным лишь при гораздо более высоких концентрациях кислоты.



Вязкость растворов бисульфатов металлов в серной кислоте в значительной мере зависит от природы катиона: ион аммония вряд ли изменяет вязкость, тогда как катионы щелочных и щелочноземельных металлов вызывают увеличение вязкости, приблизительно пропорциональное концентрации. Наклон кривых вязкость — концентрация возрастает в ряду



причем он особенно велик для последних двух ионов, одномолярные растворы которых имеют вязкость, по крайней мере в семь раз превышающую вязкость растворителя. Это служит подтверждением сильного взаимодействия ион — растворитель; дальнейшее доказательство сильного взаимодействия ион — растворитель обнаруживается при изучении кажущихся молярных объемов катионов, которые во всех случаях ниже, чем объемы, определенные на основании кристаллографических радиусов, и в большинстве случаев отрицательны. Эти кажущиеся объемы согласуются с ростом сольватации, что приводит в результате к электрострикции молекул серной кислоты вблизи иона в том же самом порядке, как это следует из вязкостей. Если предположить, что ион аммония сольватирован одной молекулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то приходим к числам сольватации 2, 3, 3, 8 и 8 для  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  соответственно. Числа переноса также согласуются с таким порядком сольватации, который близок к сольватации ионов металлов в воде, и это указывает, таким образом, на электростатическую природу сольватации катиона.

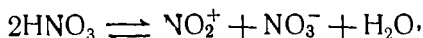
### Азотная кислота как растворитель

Понижение точек замерзания азотной кислоты при добавлении как воды, так и азотного ангидрида было изучено Гиллеспаем, Хьюгсом и Инголдом [9]. Азотная кислота, которую они использовали, имела точку замерзания между  $-41$ ,  $71$  и  $-41,81^\circ$  (Форсайт и Жиок [10] получили величину  $-41,65^\circ$ ). Азотный ангидрид вызывает вдвое большее понижение, чем эквимольное количество воды. Этот эффект объясняется диссоциацией азотного ангидрида на два иона, а вода, по-видимому, растворяется в молекулярной форме. Более точная интерпретация данных получается в предположении, что ионы азотного ангидрида сольватированы четырьмя молекулами азотной кислоты, тогда как молекула воды, по-видимому, связана лишь с двумя молекулами азотной кислоты. Предполагается, что ионизация происходит согласно уравнению



Эти исследователи предполагают, что поскольку нитрат-ион сольватирован двумя молекулами азотной кислоты, что кажется вероятным из данных Чедина и Вандони [11] по понижению давления пара растворов нитрата калия в азотной кислоте, то ион нитрония также должен удерживать две молекулы азотной кислоты. Дальнейшее доказательство вытекает из электропроводности азотной кислоты, которая очень сильно увеличивается при добавлении азотного ангидрида [12], тогда как добавка воды до 10 вес. % вызывает очень небольшое изменение электропроводности.

Другой интересной особенностью является закругление кривой точек замерзания в области 100%-ной азотной кислоты, что указывает на значительную диссоциацию самого растворителя



константа диссоциации которого

$$K = m_{\text{NO}_2^+} \cdot m_{\text{NO}_3^-} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,020$$

(в единицах концентрации *моль · кг<sup>-1</sup>*).

### Спектры комбинационного рассеяния азотной кислоты и ее водных растворов

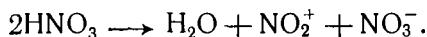
Подобно коэффициенту поглощения растворов при абсорбции света, интенсивность линий спектра комбинационного рассеяния должна быть пропорциональна концентрации, а не активности молекулы или иона, вызывающих эту линию [13]. В спектре комбинационного рассеяния водного раствора азотной кислоты имеется сильная линия при 1050 *см<sup>-1</sup>*, которая была также найдена в спектре водных растворов нитратов щелочных металлов, однако ее интенсивность в концентрированных растворах кислоты меньше, чем в растворах нитратов щелочных металлов той же самой концентрации. Вероятно, эта линия характерна для нитрат-иона, и уменьшение интенсивности в концентрированном растворе азотной кислоты принимается как доказательство образования недиссоциированных молекул. Таким способом была вычислена [14] константа диссоциации  $K = 23,5$ , хорошо согласующаяся с величиной  $K = 22$ , полученной из измерений ядерного магнитного резонанса [14а]. Эта кислота диссоциирована примерно на 50% при концентрации 11 н. Тем же способом найдено, что перхлорная кислота не полностью диссоциирована [14а, 15] ( $K = 38$ ); она, таким образом, является значительно более сильной кислотой, чем азотная, и ее диссоциация падает до

50% лишь в 15 н. растворах. Неполная диссоциация азотной кислоты отражается на значении ее коэффициента активности; график зависимости стехиометрического коэффициента активности от концентрации не соответствует известным кривым для 1-1-электролитов, но Мак-Кей [15а] показал, что такое совпадение может быть получено, если использовать соответствующие коэффициенты активности ионов с учетом неполной диссоциации.

Спектр комбинационного рассеяния чистой азотной кислоты состоит из восьми более или менее четких линий и диффузной полосы. Шесть линий и полоса приписываются молекулам азотной кислоты; согласно общему мнению большинство из них связано с различными видами колебаний. Ценная работа была выполнена Инголдом и его школой [16], и спектр в общем виде может быть представлен следующим образом:

|               |   |
|---------------|---|
| 610 $см^{-1}$ | деформационные колебания O—N—OH   |
| 680           | деформационные колебания O—N—O  |
| 925           | валентные колебания N—OH  |
| 1300          | симметричное валентное колебание $NO_2$ -группы   |
| 1675          | несимметричное валентное колебание этой группы  |
| 3400 (полоса) | валентное колебание OH, причем полоса диффузна вследствие межмолекулярных водородных связей |
| 1535          | первый обертона внеплоскостных колебаний группы $NO_3$ .                                    |

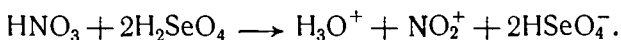
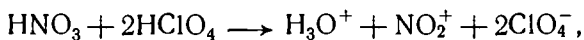
Остающиеся две линии вызваны не молекулой азотной кислоты: линия при  $1050\text{ см}^{-1}$  принадлежит нитрат-иону, а при  $1400\text{ см}^{-1}$  иону нитрония  $NO_2^+$ . Обе эти линии слабые и вызваны незначительной диссоциацией молекул:



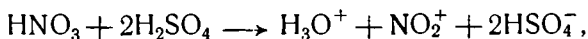
Принадлежность этой четкой, сильно поляризованной линии иону нитрония подтверждается несколькими путями. Был выделен ряд твердых солей нитрония:  $NO_2^+ClO_4^-$ ,  $NO_2^+HS_2O_7^-$ ,  $(NO_2^+)_2S_2O_7^{2-}$  и  $NO_2^+SO_3F^-$ , и в каждом случае спектр комбинационного рассеяния показывал линию  $1400\text{ см}^{-1}$ , конечно, вместе с линиями, характерными для аниона.

Более того, солеподобный характер структуры  $NO_2^+ClO_4^-$  был подтвержден [17] кристаллографическим исследованием

при помощи рентгеновских лучей. Спектр комбинационного рассеяния твердого азотного ангидрида дает обе линии; это вызывает предположение, что в твердом состоянии азотный ангидрид имеет очень интересную солеобразную структуру:  $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ , аналогично пятихлористому фосфору ( $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ ), и рентгенография снова подтверждает эту структуру [18]. Инголд исследовал этот вопрос и другим путем. В чистой азотной кислоте обе линии при  $1050$  и  $1400 \text{ см}^{-1}$  слабы, но после добавления около 10 мол. % перхлорной или селеновой кислоты линия при  $1400 \text{ см}^{-1}$  усиливалась, а при  $1050 \text{ см}^{-1}$  подавлялась. Это можно было бы ожидать на основании реакций:



Если вместо перхлорной или селеновой кислот использовать серную, то можно было бы ожидать аналогичной реакции:



но в этом случае наблюдалось усиление обеих линий. Может показаться, что это аномальное явление, но его легко объяснить, если представить себе, что бисульфат-ион  $\text{HSO}_4^-$  сам дает линию в спектре комбинационного рассеяния при  $1050 \text{ см}^{-1}$  — факт, который затруднил интерпретацию экспериментальных данных для смесей  $\text{HNO}_3$ — $\text{H}_2\text{SO}_4$ , когда было предположено, что обе эти линии каким-то образом связаны между собой. Поэтому потребовались такие эксперименты, в которых анионы не вызывали линии в спектре комбинационного рассеяния при  $1050 \text{ см}^{-1}$ , чтобы показать, что эти две линии имеют разное происхождение. Действительно, если ион нитрония является продуктом этой реакции, он может вследствие своего центрально-симметричного строения дать только одну линию в спектре. Также важно, что если азотный ангидрид прибавляется к азотной кислоте, то обе линии усиливаются вследствие диссоциации:



Отнесение линии  $1050 \text{ см}^{-1}$  за счет нитрат-иона вполне подтверждается ее появлением в спектре неассоциированных нитратов в водных растворах [13]; именно по этой линии Редлих смог оценить величину константы диссоциации азотной кислоты в водном растворе.

## Спектр комбинационного рассеяния серной кислоты

Инголд и другие обнаружили семь линий в спектре комбинационного рассеяния серной кислоты при 391, 416, 562, 910, 976 и 1376  $\text{см}^{-1}$  с широкой полосой от 1125 до 95  $\text{см}^{-1}$ . Бисульфат-ион  $\text{HSO}_4^-$  имеет линии при 590, 895 и 1050  $\text{см}^{-1}$ , причем лишь последняя из них достаточно удалена от линий молекулярной серной кислоты и является, таким образом, наиболее удобной для определения бисульфат-иона. Предполагается, что эта линия обусловлена валентным колебанием S—OH. Линия при 590  $\text{см}^{-1}$  лежит близко от линии 562  $\text{см}^{-1}$  серной кислоты, а линия при 895  $\text{см}^{-1}$  близко от линии при 910  $\text{см}^{-1}$ . Поэтому для доказательства наличия этих линий бисульфат-иона требуется очень тщательная проверка микрофотометра.

Прибавление серного ангидрида к серной кислоте приводит к ослаблению линий молекулярной кислоты и, когда растворы имеют состав пирсерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , молекулярные линии серной кислоты отсутствуют и заменяются новой группой с хорошо выраженной линией при 735  $\text{см}^{-1}$ , ценной для характеристики пирсерной кислоты.

Дальнейшее прибавление серного ангидрида приводит к трисерной кислоте  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  с четкой характерной линией при 480  $\text{см}^{-1}$  и другой линией при 530  $\text{см}^{-1}$ , которая также полезна для идентификации, хотя сам серный ангидрид имеет линию, близкую к этой. Имеется некоторое доказательство существования тетрасерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$  и даже более высоких полимерных форм, пока серный ангидрид не появляется сам в мономерной и полимерной формах. Пользуясь данными оригинальной работы по этому вопросу, можно определить для этих кислот принадлежность различных линий спектра комбинационного рассеяния разным молекулярным и ионным формам.

## Водные растворы серной кислоты

Юнг [19] описал конструкцию спектрографа для получения спектров комбинационного рассеяния, который дает количественные результаты с высокой точностью. Уже проделана большая работа по водным растворам серной кислоты, в которой линию 910  $\text{см}^{-1}$  использовали для идентификации недиссоциированных молекул серной кислоты, линию 1040  $\text{см}^{-1}$  — для бисульфат-иона, и линию 980  $\text{см}^{-1}$  — для сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Таким образом, путем сравнения интенсивности линии 980  $\text{см}^{-1}$  в растворах сульфата аммония и сер-

ной кислоты можно вычислить концентрацию иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в предположении, что отношение интенсивностей линий равно отношению концентраций ионов. Концентрация иона  $\text{HSO}_4^-$  получена по линии  $1040 \text{ см}^{-1}$ , а концентрация молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — по разности. Последняя концентрация должна быть пропорциональна интенсивности линии  $910 \text{ см}^{-1}$ , что служит критерием правильности найденных значений концентрации. Наиболее кратко результаты этой работы, которая недавно была

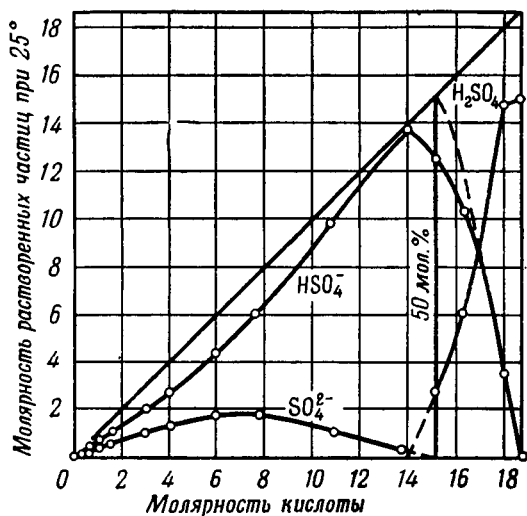
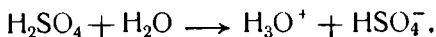


Рис. 13.1. График, показывающий соотношение количеств молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ионов  $\text{HSO}_4^-$  и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в водном растворе серной кислоты (из работы Юнга [19]).

полностью подтверждена измерениями ядерного магнитного резонанса [19а], можно представить в виде графика [19] (рис. 13.1), который показывает, что, за исключением предельно разбавленных растворов, ион  $\text{SO}_4^{2-}$  не является основным компонентом смеси; при умеренных концентрациях преобладают ионы  $\text{HSO}_4^-$  и лишь при концентрациях выше  $c = 14 \text{ моль/л}$  становится значительным содержание недиссоциированных молекул. Пунктирная линия на рисунке вычислена в предположении, что каждая молекула воды, прибавленная к серной кислоте, реагирует согласно уравнению



Поскольку диссоциация серной кислоты по второй ступени сравнительно мала, то она подавляется ионами водорода, образующимися при значительной первичной диссоциации по первой ступени. Обозначая степень диссоциации бисульфат-иона  $\alpha$ , имеем

$$K = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{HSO}_4^-}} \frac{\alpha(1+\alpha)m}{1-\alpha} \approx 0,01.$$

Поскольку из рис. 13.1 следует, что  $\alpha \approx 0,3$  при концентрации 2 м, то часть этого выражения, содержащая коэффициенты активности, должна иметь небольшую величину,

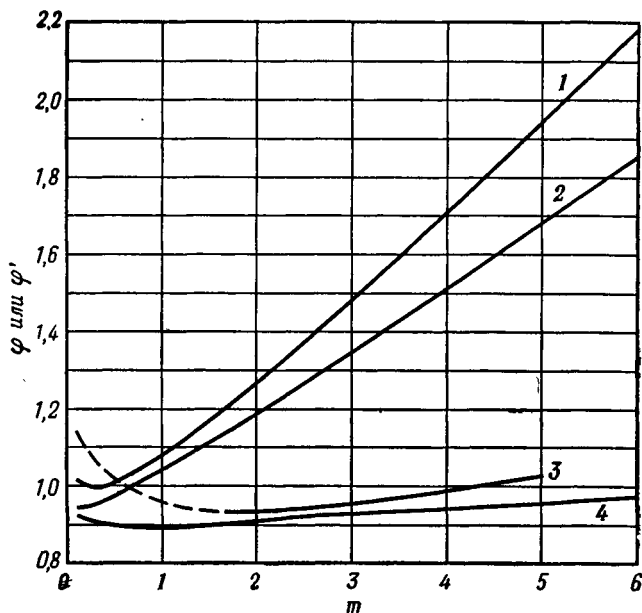


Рис. 13.2. Осмотические коэффициенты серной кислоты и сернокислого аммония при рассмотрении их как 1-1-электролитов [из работы Уайшоу и Стокса, Trans. Faraday Soc., 50, 954 (1954)].

1 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\theta/2\varphi$ ); 2 —  $\text{HCl}$  ( $\varphi$ ); 3 —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $\theta/2\varphi$ ); 4 —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\varphi$ ).

примерно 0,01, и это главным образом обусловлено малой величиной  $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ , поскольку отношение  $\gamma_{\text{H}^+} / \gamma_{\text{HSO}_4^-}$  должно быть близко единице.

Интересно, что термодинамические свойства водных растворов серной кислоты приближаются к свойствам 1-1-электролита, соляной кислоты. Аналогичный эффект имеет место

в случае сульфата и хлорида аммония. Если мы рассматриваем 1-2-электролит формально как 1-1-электролит, то его осмотический коэффициент становится равным  $\varphi' = 3\varphi/2$ , где  $\varphi$  — осмотический коэффициент 2-1-электролита ( $\nu = 3$ ). На рис. 13.2 такие модифицированные осмотические коэффициенты  $\varphi'$  для серной кислоты сравниваются с осмотическими коэффициентами  $\varphi$  настоящих 1-1-электролитов (хлорид аммония и соляная кислота) до концентраций 6 м. Эта кривая лежит несколько выше, чем для соляной кислоты, но имеет тот же самый вид. Подъем, наблюдающийся после минимума, несомненно, обусловлен увеличением роли второй ступени диссоциации с разбавлением. Выше 0,5 м между кривыми для серной и соляной кислот гораздо больше сходства, чем между кривыми для соляной кислоты и хлористого аммония. Различие между последними следует отнести за счет большой разницы в степени «термодинамической» гидратации протона и иона аммония, в то время как различие между этими двумя кислотами вызвано, вероятно, главным образом тем обстоятельством, что бисульфат-ион больше, чем ион хлора. Между прочим, следует отметить, что при таких высоких концентрациях сульфат аммония обнаруживает гораздо большее сходство с 1-1-электролитом, хлоридом аммония, чем с полностью диссоциированным 1-2-электролитом; действительно неясно, существует ли такое вещество в растворе, за исключением случаев больших разбавлений. Ионная пара  $\text{NH}_4\text{SO}_4^-$  значительно менее стабильна, чем ион  $\text{HSO}_4^-$  с ковалентной связью, как видно на рисунке из пунктирной части кривой для сульфата аммония, которая показывает, что диссоциация по типу 1-2-электролита становится значительной для концентраций ниже 2 м.

### Вторая константа диссоциации серной кислоты

За исключением очень высоких концентраций, серная кислота является неассоциированным электролитом в своей первой стадии диссоциации с константой диссоциации, согласно Юнгу и Блатцу [19], порядка  $1 \cdot 10^3$ . Во второй стадии диссоциации она является умеренно слабым электролитом с константой диссоциации около 0,01. Кислота подобной силы образует достаточно ионов, и это значительно затрудняет вычисление по сравнению со случаем более слабой кислоты, подобной уксусной. Шерилл и Нойес [20] произвели вычисление из данных по электропроводности, интересное в том отношении, что это был один из первых расчетов, в котором использовали важную теорию Дебая—Хюккеля. Пусть  $\Lambda$  — эквива-



лентная электропроводность раствора серной кислоты моляльности  $m$ , в котором все молекулы потеряли первый ион водорода при диссоциации, и  $\alpha$  — доля общего числа молекул, которые утратили второй ион водорода с образованием  $\text{SO}_4^{2-}$ . Тогда доля ионов  $(1 - \alpha)$  остается в виде  $\text{HSO}_4^-$ , в связи с чем

$$2\Lambda = (1 + \alpha)\lambda_{\text{H}^+} + (1 - \alpha)\lambda_{\text{HSO}_4^-} + 2\alpha\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Наблюдаемое число переноса получается, по крайней мере в принципе, путем измерения общего переноса иона водорода в приэлектродное пространство при пропускании тока. Часть тока расходуется на перенос ионов  $\text{HSO}_4^-$  в противоположном направлении, так что:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{(1 + \alpha)\lambda_{\text{H}^+} - (1 - \alpha)\lambda_{\text{HSO}_4^-}}{2\Lambda}.$$

Решая эти два уравнения, получаем

$$\alpha = \frac{(1 + t_{\text{H}^+})\Lambda - \lambda_{\text{H}^+}}{\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}}.$$

Число переноса известно,  $\lambda_{\text{H}^+}$  определяется из электропроводности и числа переноса соляной кислоты при сравнимой концентрации ионов,  $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}$  — из данных для сульфата калия.

Необходимо определенное число последовательных приближений, поскольку  $\lambda_{\text{H}^+}$  и  $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}$  в начале вычисления должны экстраполироваться при неизвестной ионной силе.

Два уравнения этого метода можно также решить относительно  $\lambda_{\text{HSO}_4^-}$ , что дает

$$\lambda_{\text{HSO}_4^-} = \frac{(1 - t_{\text{H}^+})\Lambda - \alpha\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}}{(1 - \alpha)}.$$

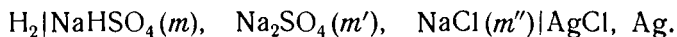
Поскольку электропроводность раствора бисульфата натрия равна

$$\Lambda = \lambda_{\text{Na}^+} + (1 - \alpha)\lambda_{\text{HSO}_4^-} + \alpha\lambda_{\text{H}^+} + 2\alpha\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}$$

и  $\lambda_{\text{HSO}_4^-}$  известно из измерений для серной кислоты, то из измерений электропроводности бисульфата натрия может быть получена вторая величина константы ионизации серной кислоты. Шерилл и Нойес получили  $K_2 = 0,0115$  обоими ме-

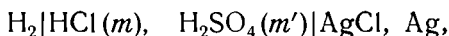
тодами, но проделанное повторное вычисление [21] привело к выводу, что наилучшей величиной следует считать 0,0102.

Вторая попытка решить эту проблему была предпринята в работе [22] после разработки метода Харнеда и Элерса для уксусной кислоты, в котором использовали цепь



Хотя эта цепь дает очень хорошо воспроизводимые электродвижущие силы, имеются некоторые трудности в вычислении, даже в случае такой кислоты, как муравьиная, которые возрастают, если кислота многоосновная и одна из констант диссоциации имеет порядок 0,01. Однако после трудоемкого ряда приближений Хеймер получил величины  $K$  между 0 и 60°, причем при 25° эта величина составляла 0,0120. Данные Хеймера были вновь пересчитаны [21] с учетом образования некоторого количества ионов  $\text{NaSO}_4^-$ , что дало при 25°  $K = 0,0102$ .

По третьему методу используется цепь



представляющая собой интересный вариант цепи Харнеда—Элерса, которая позволяет избежать поправки на образование иона  $\text{NaSO}_4^-$ . В остальном вычисление аналогично вычислению для цепи Хеймера. Дейвис, Джонс и Монк [21] получили при 25° величину  $K_2 = 0,0103$ .

Наиболее надежная величина, вероятно, получается из спектрофотометрических измерений Юнга, Клотца и Синглетерри [23] с применением метода, который отличается от методики Гальбана и соавтора [24] для пикриновой кислоты и  $\alpha$ -динитрофенола, но который не ограничивается слабыми кислотами, дающими окрашенные растворы.

Они использовали две оптические кюветы, одна из которых наполнялась индикаторным «стандартным» раствором ( $4 \cdot 10^{-6}$  н. метилоранж) и соляной кислотой в интервале концентраций от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $6 \cdot 10^{-4}$  н., так что рН был около 3,4 н, таким образом, присутствовали существенные количества каждой из окрашенных форм метилоранжа. Другая кювета содержала такой же индикаторный раствор, к которому добавляли сульфат натрия. Интенсивность света длиной волны 5200 Å, проходящего через этот раствор, определяли фотоэлектрическим спектрофотометром. Поскольку присутствуют обе формы индикатора — как желтая, так и красная, — то закон Бера имеет вид

$$\lg \frac{I_0}{I} = \alpha c l \epsilon_a + (1 - \alpha) c l \epsilon_b,$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и проходящего света,  $l$  — длина кюветы,  $\alpha$  — часть общей концентрации  $c$  индикатора  $\text{In}^-$ , которая имеет желтую окраску, причем коэффициент поглощения этой формы равен  $\epsilon_a$ , тогда как для «красной» формы  $\text{HIn}$  доля концентрации равна  $(1 - \alpha)$  с коэффициентом поглощения  $\epsilon_b$ . Значения  $\epsilon_a$  и  $\epsilon_b$  определяют путем добавления к раствору избытка кислоты или щелочи, так что измерение проходящего света через основной индикаторный раствор, содержащий примерно  $5 \cdot 10^{-4}$  н. соляную кислоту и сульфат натрия при концентрации примерно до 0,04 н., по-существу, определяет отношение  $c_{\text{In}^-}/c_{\text{HIn}} = \alpha/(1 - \alpha)$ . Но это отношение встречается в константе равновесия

$$K_{\text{In}} = \frac{y_{\text{H}^+} y_{\text{In}^-}}{y_{\text{HIn}}} \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{In}^-}}{c_{\text{HIn}}}$$

или

$$\lg c_{\text{H}^+} = \lg K_{\text{In}} - \lg R - 2 \lg y,$$

где  $R$  — отношение  $c_{\text{In}^-}/c_{\text{HIn}}$ , а  $y^2$  обозначено  $y_{\text{H}^+} y_{\text{In}^-}/y_{\text{HIn}}$ .

При использовании того же самого индикаторного раствора, но без добавки сульфата натрия, результаты измерения интенсивности можно представить уравнением

$$\lg c_{\text{H}^+}^0 = \lg K_{\text{In}} - \lg R^0 - 2 \lg y^0.$$

Прибавление сульфата натрия изменяет  $R$  по двум причинам: нейтральная соль влияет на  $y$  путем изменения общей ионной силы и изменяет  $c_{\text{H}^+}$  вследствие образования ионов  $\text{HSO}_4^-$ . Теперь предположим, что добавка соли, такой, как хлористый натрий, изменяет только  $y$ , а не  $c_{\text{H}^+}$ ; пусть эта соль прибавлена в таком количестве, чтобы общая ионная сила возросла на такую же величину, как и при добавке сульфата натрия. Тогда новая величина  $R$  определяется уравнением

$$\lg c_{\text{H}^+}^0 = \lg K_{\text{In}} - \lg R' - 2 \lg y.$$

Отсюда

$$\lg \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+}^0} = \lg \frac{R^0}{R'} + 2 \lg \frac{y^0}{y}$$

и

$$\lg \frac{R^0}{R'} = -2 \lg \frac{y^0}{y}.$$

Этот метод дает  $c_{\text{H}^+}$ , концентрацию ионов водорода в растворе сульфата натрия по отношению к концентрации индикаторного раствора, т. е.  $c_{\text{H}^+} = r c_{\text{H}^+}^0$ . Но бисульфат-ион подчиняется уравнению равновесия:

$$K_2 = \frac{y_{\text{H}^+} y_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{H}^+} c_{\text{SO}_4^{2-}}}{y_{\text{HSO}_4^-} c_{\text{HSO}_4^-}}$$

или

$$K_2 = \frac{y_{\text{H}^+} y_{\text{SO}_4^{2-}}}{y_{\text{HSO}_4^-}} \cdot \frac{r [c - (1-r) c_{\text{H}^+}^0]}{(1-r)},$$

где  $c$  — стехиометрическая концентрация сульфата натрия. Благодаря тому, что значение  $c_{\text{H}^+}^0$  мало, оно может быть определено с достаточно высокой точностью стеклянным электродом. Член с коэффициентами активности определяют приближением Дебая — Хюккеля [уравнение (9.7)] и путем экстраполяции к нулевой концентрации определяют истинную величину  $K_2$ . В табл. 13.2 приведены средние величины, опубликованные Синглетерри.

Таблица 13.2

Вторая константа диссоциации серной кислоты

| Температура,<br>°C | $K_2$           | Температура,<br>°C | $K_2$             |
|--------------------|-----------------|--------------------|-------------------|
| 5                  | 0,0185 ± 0,0005 | 35                 | 0,0077 ± 0,0002   |
| 15                 | 0,0139 ± 0,0004 | 45                 | 0,00565 ± 0,00007 |
| 25                 | 0,0104 ± 0,0003 | 55                 | 0,00413 ± 0,00001 |

Воспроизводимость результатов, приведенная в этой таблице, относится к расхождению между двумя сериями опытов Синглетерри, в одной из которых в качестве «нейтральной» соли использовали хлористый натрий, а в другой — хлористый барий. Константа диссоциации может быть представлена уравнением

$$\lg K_2 = -\frac{475,14}{T} + 5,0435 - 0,018222T.$$

Термодинамические величины процесса диссоциации имеют при 25° следующие значения:

$$\Delta\bar{H}^0 = -5237 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta\bar{C}_p^0 = -49,7 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta\bar{S}^0 = -26,6 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Синглетерри из двух серий измерений определил  $\Delta\bar{H}^0 = -5188$  и  $-5319 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Изменение энтропии по каждому из его расчетов было почти одинаково, но для парциальной моляльной теплоемкости он получил величины  $-45,9$  и  $-57 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ , так что очевидно, что средней величиной нужно пользоваться с осторожностью. Это уравнение предсказывает, что  $K_2$  должна иметь максимальное значение 0,14 при  $-112^\circ$ . Конечно, рискованно проводить экстраполяцию так далеко от области температур, в которой справедливо это уравнение, тем не менее из графика зависимости  $\lg K_2$  от температуры видно, что нельзя достигнуть максимума без значительного понижения температуры (ниже  $5^\circ$ ).

Высокое значение этой константы диссоциации приводит к некоторым аномальным свойствам серной кислоты по сравнению с неассоциированными электролитами. Например, кажущийся моляльный объем простого электролита в водном растворе обычно является линейной функцией корня квадратного объемной концентрации. Эта закономерность, которую иногда называют правилом Мессона [25], часто оказывается справедливой до удивительно высоких концентраций. Поведение серной кислоты значительно отличается, как было показано Клотцом и Экертом [26]. Кружками на рис. 13.3 показаны их экспериментальные данные, а нижняя прямая линия представляет вычисленные кажущиеся моляльные объемы гипотетического полностью диссоциированного ( $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ) электролита, полученные путем применения правила аддитивности к кажущимся моляльным объемам сульфата калия, соляной кислоты и хлорида калия. Очевидно, что кажущийся моляльный объем серной кислоты вообще близок к объему полностью диссоциированной кислоты лишь в предельно разбавленных растворах. При экспериментально доступных концентрациях этот объем значительно выше и линейно зависит от корня квадратного из концентрации при высоких концентрациях, когда раствор фактически содержит только ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ . Клотцу и Экерту по известным значениям степени диссоциации удалось вычи-

слить кажущиеся моляльные объемы гипотетического полностью диссоциированного электролита ( $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ), что показано верхней прямой линией на рис. 13.3. Таким образом, они показали, что аномальные положения экспериментальных точек можно объяснить, предполагая, что две прямые линии представляют зависимость изменения объема от  $\sqrt{I}$ , и учитывая, согласно известному составу, вклад каждого сорта ионов.

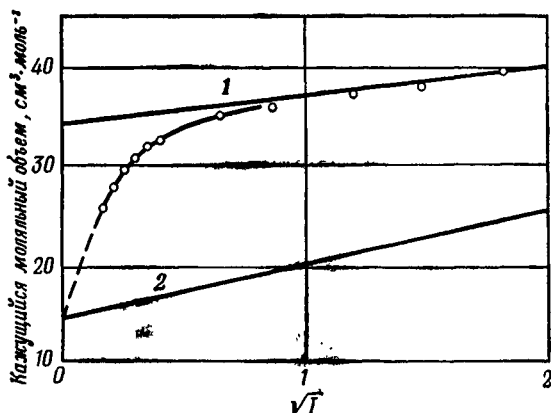


Рис. 13.3. Кажущийся моляльный объем серной кислоты в водном растворе.  $I$  дано в единицах молярности.

○ — экспериментальные точки;

1 —  $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ; 2 —  $\text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ .

Зависимость поверхностного натяжения водных растворов серной кислоты от концентрации более сложна. Поверхностное натяжение раствора какой-либо соли обычно возрастает с моляльностью линейно, причем наклон прямой зависит от природы соли. Однако для соляной и азотной кислот поверхностное натяжение уменьшается с ростом концентрации, и линейность нарушается.

Форма кривых зависимости поверхностного натяжения растворов серной кислоты от концентрации заметно изменяется с температурой. При  $0^\circ$  и при низких концентрациях кривая имеет отрицательный наклон, приводящий к минимуму поверхностного натяжения около  $0,6 \text{ м}$ , после чего поверхностное натяжение вновь возрастает до плоского максимума при концентрации около  $7 \text{ м}$ . При более высоких температурах минимум не обнаруживается, хотя начальная

ветвь кривой при  $18^\circ$  имеет почти сигмоидную (S-образную) форму, а максимум с повышением температуры имеет место при более высоких концентрациях. На основании принципа аддитивности, подобного тому, который использовали Клотц и Экерт, Юнгу и Гринстеду [27] удалось вычислить поверхностное натяжение растворов гипотетической полностью диссоциированной кислоты ( $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ) из данных для соляной кислоты, сульфата натрия и хлорида натрия и показать, что поверхностное натяжение должно уменьшаться с ростом концентрации. Однако поверхностное натяжение полностью диссоциированной кислоты ( $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ) должно увеличиваться с концентрацией. Качественно можно считать, что наблюдаемый минимум возникает в результате баланса между положительным наклоном кривой ( $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ) и отрицательным наклоном кривой ( $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ). Юнгу и Гринстеду удалось пойти дальше и предсказать по известным значениям степени диссоциации при различных концентрациях, что при  $0^\circ$  минимум должен быть при  $0,65 \text{ м}$  (по экспериментальным данным  $-0,5-0,7 \text{ м}$ ) и понижение поверхностного натяжения в минимуме по отношению к чистой воде составляет  $0,15$  (наблюдаемая величина  $0,21 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Рассчитать максимум количественно более трудно; в этих растворах ион  $\text{SO}_4^{2-}$  присутствует в ничтожных количествах, а ион  $\text{HSO}_4^-$  — в значительном количестве, но его доля по отношению к недиссоциированным молекулам серной кислоты уменьшается. Чистая серная кислота имеет значительно более низкое поверхностное натяжение, чем вода, и образование недиссоциированных молекул серной кислоты должно понижать поверхностное натяжение раствора, т. е. оно должно действовать в направлении, противоположном эффекту повышения кислотой ( $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ) и, следовательно, должен наблюдаться максимум поверхностного натяжения.

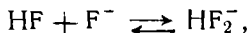
Количественный расчет затрудняется вследствие того, что поведение двухкомпонентных жидких смесей изучено еще недостаточно подробно, но Юнгу и Гринстеду удалось показать, что величина максимального поверхностного натяжения и концентрация, при которой оно имеет место, находятся в согласии с представлением о суммарном действии растворенных частиц двух видов, ионов бисульфата и недиссоциированных молекул.

Следует также отметить, что теплота разбавления серной кислоты до бесконечно разбавленного раствора очень велика. Это обусловлено главным образом той теплотой, кото-

рая выделяется при диссоциации бисульфат-ионов, которые при обычных концентрациях присутствуют в значительных количествах, но, конечно, при достаточном разбавлении полностью диссоциируют. Аналогичным процессом сложения вкладов ионов ( $H^+ + H^+ + SO_4^{2-}$ ) и ( $H^+ + HSO_4^-$ ) Юнгу и Блатцу удалось получить очень хорошее согласие с наблюдаемой теплотой разбавления растворов серной кислоты до концентраций около 0,05 м.

Селеновая кислота, по-видимому, сравнима по силе с серной, причем вторая константа диссоциации согласно Памфилову и Агафоновой [28] при 25° равна 0,0120. Их измерения охватывают интервал температур от 0 до 30°, и вычисления, основанные на их результатах, дают  $\Delta \bar{H}^0 = -2080 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что значительно ниже величины, найденной Юнгом и др. для серной кислоты. Теллуровая кислота имеет значительно отличающиеся свойства: можно приготовить такие соли, как  $Ag_6TeO_6$ ; первая константа диссоциации равна  $2,31 \cdot 10^{-8}$ , а вторая около  $10^{-12}$ , так что теллуровая кислота — очень слабая даже на первой ступени диссоциации [29]. Сернистая кислота [30] имеет константы диссоциации  $K_1 = 1,72 \cdot 10^{-2}$  и  $K_2 = 6,24 \cdot 10^{-8}$ , тогда как иодноватая [31, 32] ( $K = 0,168$ ) и трихлоруксусная [32] ( $K = 0,232$ ) кислоты представляют собой еще два примера кислот, промежуточных между неассоциированными электролитами и большинством слабых кислот. В противоположность им константы диссоциации ортоиодной кислоты [33] равны  $K_1 = 0,028$  и  $K_2 = 5,38 \cdot 10^{-9}$ .

Наконец, можно отметить, что фтористоводородная кислота не похожа на другие галогеноводородные кислоты и является слабой кислотой с константой диссоциации [34]  $6,7 \cdot 10^{-4}$  при 25° и имеет сильную тенденцию к ассоциации:



причем «константа ассоциации» равна 3,9 при 25°. Это приводит к низким величинам стехиометрических коэффициентов активности, что видно из следующей таблицы:

|          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>m</i> | 0,001 | 0,003 | 0,005 | 0,01  | 0,03  | 0,05  | 0,1   | 0,3   | 0,5   | 1,0   |
| $\gamma$ | 0,544 | 0,371 | 0,300 | 0,224 | 0,136 | 0,106 | 0,077 | 0,044 | 0,031 | 0,024 |

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1a Bascombe K. N., Bell R. P., Disc. Faraday Soc., 24, 158 (1957).  
 1b Wyatt P. A. H., Disc. Faraday Soc., 24, 162 (1957).  
 1c. van Eck C. L. P. v. P., Mendel H., Boog W., Disc. Faraday Soc., 24, 200 (1957)



- 1d. Owen B. B., Sweeton F. H., *J. Am. chem. Soc.*, **63**, 2811 (1941).
2. Onsager L., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **46**, 265 (1945).
3. Gillespie R. J., Huges E. D., Ingold C. K., Graham J., Peeling E. R. A., Wasif S., *J. chem. Soc.*, 2473—2551, 2997 (1950); 204, 964 (1953). Эти статьи содержат обширную библиографию более ранних работ, в частности работ Ганча Л. и Хаммега Л. П.
4. Kunzler J. E., Giaouque W. F., *J. Am. chem. Soc.*, **74**, 804 (1952).
5. Brand J. C. D., James J. C., Rutherford A., *J. chem. Soc.*, 2447 (1953).
6. Gillespie R. J., Cole R. H., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1325 (1956).
7. Hammett L. P., Deyrup A. J., *J. Am. chem. Soc.*, **55**, 1900 (1933).
8. Hammett L. P., Lowenheim F. A., *J. Am. chem. Soc.*, **56**, 2620 (1934).
9. Gillespie R. J., Hughes E. D., Ingold C. K., *J. chem. Soc.*, 2552 (1950).
10. Forsythe W. R., Giaouque W. F., *J. Am. chem. Soc.*, **64**, 48 (1942).
11. Chedin J., Vandoni R., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **227**, 1232 (1948).
12. Berl E., Saenger H. H., *Monatsh.*, **54**, 1036 (1929).
13. Redlich O., *Chem. Rev.*, **39**, 333 (1946).
14. Young T. F., Krawetz A. A., Redlich O., Hood G. C., *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 87 (1957).
- 14a. Hood G. C., Redlich O., Reilly C. A., *J. chem. Phys.*, **22**, 2067 (1954).
15. Redlich O., Holt E. K., Bigeleisen J., *J. Am. chem. Soc.*, **66**, 13 (1944).
- 15a. McKay H. A. C., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1568 (1956).
16. Ingold C. K., Millen D. J., Poole H. G., *J. chem. Soc.*, 2576 (1950); Millen D. J., *J. chem. Soc.*, 2589, 2600, 2606 (1950); Ingold C. K., Millen D. J., *J. chem. Soc.*, 2612 (1950); Goulden J. D. S., Millen D. J., *J. chem. Soc.*, 2620 (1950).
17. Cox E. G., Jeffery G. A., Truter M. R., *Nature, Lond.*, **162**, 259 (1948).
18. Grison E., Eriks K., de Vries J. L., *Acta cryst. Camb.*, **3**, 290 (1950).
19. Young T. F., Blatz L. A., *Chem. Rev.*, **44**, 93 (1949); Young T. F., *Rec. chem. Prog.*, **12**, 81 (1951).
- 19a. Redlich O., Hood G. C., *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 87 (1957).
20. Sherrill M. S., Noyes A. A., *J. Am. chem. Soc.*, **48**, 1861 (1926).
21. Davies C. W., Jones H. W., Monk C. B., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 921 (1952); см. также Kerker M., *J. Am. chem. Soc.*, **79**, 3664 (1957).
22. Hamer W. J., *J. Am. chem. Soc.*, **56**, 860 (1934).
23. Klotz I. M., Singleterry C. R., *Theses, University of Chicago* (1940).

24. Halban H von, Siedentopf K., Z. phys. Chem, **100**, 208 (1922); Halban H von, Ebert L., Z. phys. Chem., **112**, 359 (1924); Halban H von, Kortüm G., Z. phys. Chem., **170 A**, 351 (1934).
25. Masson D O., Phil Mag **8**, 218 (1929).
26. Klotz I. M., Eckert C. F., J Am. chem Soc., **64**, 1878 (1942).
27. Young T. F., Grinstead S. R., Ann. N. Y. Acad. Sci., **51**, 765 (1949).
28. Памфилов А. В., Агафонова А. Л., Ж Ф.Х., **24**, 1147 (1950); Chem Abstr., **45**, 2293 (1951).
29. Blanc E. J Chim. phys, **18**, 28 (1920); Britton H T. S., Robinson R. A., Trans Faraday Soc., **28**, 531 (1932); Fouasson F., Ann Chim., **3**, 594 (1948); Antikainen P. J., Suomen Kem., **28b**, 135 (1955); **30b**, 201 (1957).
30. Tartar H. V., Garretson H H., J. Am. Chem Soc., **63**, 808 (1941).
31. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **55**, 476 (1933).
32. Halban H von, Brüll J, Helv. chim. Acta, **27**, 1719 (1944).
33. Näsänen R, Acta chem scand, **8**, 1587 (1954).
34. Broene H H., De Vries T., J. Am. chem. Soc., **69**, 1644 (1947).

## АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ

Концепция ассоциации ионов дает относительно простой и самосогласованный метод рассмотрения проблемы близкого подхода противоположно заряженных ионов. Энергия электростатического притяжения таких ионов может значительно превосходить их тепловую энергию, поэтому они образуют фактически новую частицу в растворе, которая обладает достаточной стабильностью, чтобы не разрушаться в течение большого количества соударений с молекулами растворителя. Ионные пары, образующиеся в растворах симметричных электролитов, не несут электрического заряда, но должны обладать дипольным моментом. Поэтому они не дают никакого вклада в электропроводность, а с термодинамической точки зрения весь эффект сводится к удалению некоторого числа ионов из раствора и введению вместо них дипольных «молекул» в количестве, равном числу ионных пар. С несимметричными электролитами дело обстоит значительно сложнее ввиду того, что в простейшем и наиболее вероятном случае, когда в ассоциации ионов участвуют только две частицы, возникают новые ионы с такими зарядами, которых раньше в растворе не было. Такие ионные пары уже дают вклад в электропроводность, хотя и меньше, чем давали бы входящие в пары ионы в свободном состоянии. В этих случаях вполне можно ожидать возникновения дальнейшей ассоциации до образования нейтральных частиц.

В первую очередь возникает вопрос: когда два соседних иона могут быть названы ионной парой? Этот вопрос по существу аналогичен тому, который уже был рассмотрен нами ранее, а именно: когда можно рассматривать молекулу воды как часть гидратной оболочки иона? На оба вопроса мы дали весьма сходные ответы, а именно, ионная пара должна существовать достаточно долго, чтобы ее роль как кинетической единицы была ощутима в растворе. При рассмотрении проблемы гидратации мы пользовались упрощенной мо-

делью, согласно которой вместо различных степеней гидратации вводилось среднее число молекул воды, входящих в гидратную оболочку. Подобно этому мы воспользуемся выдвинутой Бьеррумом [1] идеей \*, что средние эффекты образования ионной пары можно вычислить, если все противоположно заряженные ионы, находящиеся на некотором расстоянии один от другого, считать «ассоциированными» в ионные пары, хотя на самом деле быстро движущийся ион может на какое-то мгновение подойти к другому иону на такое расстояние и не образовать ионную пару.

Бьеррум предположил, что в качестве такого критического расстояния, которое мы будем обозначать  $q$ , должна быть выбрана величина

$$q = \frac{|z_1 z_2| e^2}{2\epsilon kT}. \quad (14.1)$$

Нетрудно видеть, что на расстоянии  $q$  взаимная электростатическая потенциальная энергия двух ионов

$$\frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon q}$$

равна  $2kT$ . Такой выбор величины  $q$  можно обосновать следующим образом.

При обсуждении уравнения Пуассона — Больцмана

$$\nabla^2 \psi_j = - \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i n_i z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right)$$

мы отмечали, что самосогласованное решение можно получить только в том случае, если в разложении экспоненты по степеням  $\psi$  ограничиться первым или вторым членом для частного случая симметричных электролитов, и что учет дальнейших членов разложения, кроме математической трудности, приводит к противоречию принципу суперпозиции. Указанные трудности в теории Бьеррума отсутствуют. Плотность ионов сорта  $i$  вокруг выбранного иона  $j$ , как и раньше, выражается формулой (4.5). Таким образом, число ионов  $i$  в слое толщиной  $dr$ , находящемся на расстоянии  $r$  от иона  $j$ , равно

$$n_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi_j}{kT}\right) 4\pi r^2 dr.$$

\* Идея об ассоциации ионов впервые была выдвинута В. К. Семенченко и разработана им применительно к объяснению некоторых закономерностей в зависимости электропроводности от концентрации и диэлектрической постоянной среды [ЖРФХО, часть физич., 56, 541 (1924); Z. phys Chem., 112, 128 (1924)]. — Прим. перев.

При малых значениях  $r$  Бьеррум пренебрегает эффектом межионных сил ввиду того, что в этой области, естественно, будет преобладать потенциал центрального иона, который имеет вид

$$\psi_j = \frac{z_j e}{\epsilon r}.$$

Число ионов  $i$  в этом слое равно

$$4\pi n_i \exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon k T r}\right) r^2 dr.$$

Рассматривая ряд сферических слоев толщиной  $dr$ , можно вычислить среднее во времени число ионов, находящихся в каждом последующем слое. В табл. 14.1 мы приводим результаты расчета для водных растворов 1-1-электролитов при 25° в случае одноименно и противоположно заряженных ионов. Во втором столбце содержится значение фактора вероятности, в следующем — объем слоя толщиной 0,1 Å и в последнем — число находящихся в каждом сферическом элементе ионов. (При вычислении предполагалось, что фактор вероятности, помещенный во втором столбце, не изменяется внутри каждого слоя толщиной 0,1 Å; на самом деле это, конечно, не так. Однако такой грубый метод расчета вполне достаточен в целях иллюстрации.) Видно, что для противоположно заряженных ионов  $i$  и  $j$  с ростом  $r$  вероятность нахождения иона  $i$  в единице объема убывает, а объем слоя растет. Конкуренция

Таблица 14.1

| $r, \text{Å}$ | $\exp\{e^2/(\epsilon k T r)\}$ | $4\pi r^2 dr \cdot 10^{23}$<br>( $dr = 0,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ) | Число ионов в сферическом элементе объема $\cdot 10^{22}$ |                            |
|---------------|--------------------------------|--|---|----------------------------|
|               |                                |  | противоположно заряженные ионы                            | одноименно заряженные ионы |
| 2             | 35,57                          | 0,50   | 1,77 $n_i$  | 0,001 $n_j$                |
| 2,5           | 17,36                          | 0,79   | 1,37 $n_i$  | 0,005 $n_j$                |
| 3             | 10,78                          | 1,13   | 1,22 $n_i$  | 0,01 $n_j$                 |
| 3,57          | 7,39                           | 1,60   | 1,18 $n_i$  | 0,02 $n_j$                 |
| 4             | 5,95                           | 2,01   | 1,20 $n_i$  | 0,03 $n_j$                 |
| 5             | 4,17                           | 3,14   | 1,31 $n_i$  | 0,08 $n_j$                 |
| 6             | 3,28                           | 4,52   | 1,48 $n_i$  | 0,14 $n_j$                 |
| 7             | 2,77                           | 6,14   | 1,70 $n_i$  | 0,22 $n_j$                 |
| 8             | 2,44                           | 8,04   | 1,96 $n_i$  | 0,33 $n_j$                 |

этих двух эффектов приводит к тому, что при некотором критическом расстоянии от центрального иона  $j$  вероятность нахождения иона  $i$  на соответствующей сфере минимальна. Дифференцируя функцию

$$r^2 \exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon k T r}\right),$$

нетрудно убедиться, что минимальной вероятности соответствует расстояние

$$q = \frac{|z_i z_j| e^2}{2\epsilon k T}.$$

Для водных растворов 1-1-электролитов при  $25^\circ$   $q = 3,57 \text{ \AA}$ , при более близких расстояниях от центрального иона заселенность противоположно заряженными ионами резко возрастает (рис. 14.1), заселенность также возрастает и при

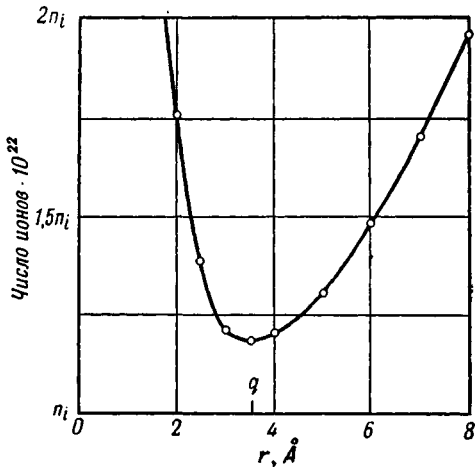


Рис. 14.1. Число ионов в сферическом элементе объема толщиной  $0,1 \text{ \AA}$ , расположенном на расстоянии  $r$  от центрального иона.

больших расстояниях, чем  $q$ , но скорость роста в этом случае меньше. Для одноименно заряженных ионов описанный выше эффект не наблюдается ввиду того, что вероятность нахождения таких ионов на близком расстоянии мала и кривая заселенности не имеет минимума. Если расстояние ближайшего подхода противоположно заряженных ионов больше или равно  $3,57 |z_1 z_2| \text{ \AA}$ , то считают, что ионные пары не образуются. Если же ионы могут подходить ближе, чем на

такое расстояние, то, согласно Бьерруму, их можно рассматривать как «недиссоциированные» ионные пары внутри сферы радиуса  $3,57 |z_1 z_2| \text{ \AA}$ . Теория Дебая — Хюккеля применима именно к тем ионам, которые находятся вне этой области. (Мы пользуемся выражением «число ионов», хотя с физической точки зрения правильнее было бы говорить об усредненной во времени вероятности обнаружения противоположно заряженного иона на расстоянии, меньшем критического.) Прежде чем применить эти соображения к образованию ионной пары, оценим величину обсуждаемого эффекта. Рассмотрим раствор 1-1-электролита концентрации 0,01 н., что соответствует  $n_1 = 6 \cdot 10^{18}$  ионов в  $1 \text{ см}^3$ . Даже в отсутствие электрической силы, создаваемой центральным ионом, «нормальное» распределение привело бы к тому, что в слое, заключенном между  $r = 8 \text{ \AA}$  и  $r = 2 \text{ \AA}$ , находилось бы 0,0127 ионов или, говоря более наглядно, на каждый ион приходился бы объем, равный  $1,7 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$ . Наличие силы притяжения со стороны центрального иона увеличивает концентрацию на величину, которую можно приблизительно оценить усреднением помещенных в предпоследнем столбце табл. 14.1 чисел, что приводит к значению 0,050 ионов в слое. Эта величина, вероятно, завышена, поскольку в упрощенном рассмотрении Бьеррума на ионы, окружающие центральный ион, действует только поле, создаваемое последним, тогда как учет межйонных сил влиял бы в противоположном направлении.

Проинтегрировав выражение для числа ионов по всем слоям, начиная от расстояния ближайшего подхода и до критического расстояния Бьеррума, получим степень ассоциации  $(1 - \alpha)$ :

$$(1 - \alpha) = 4\pi n_1 \int_a^q \exp\left(-\frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon k T r}\right) r^2 dr.$$

Полагая

$$x = -\frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon k T r},$$

интеграл представим в виде

$$-\left(\frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k T}\right)^3 \int_b^2 \frac{e^x}{x^4} dx,$$

где

$$\frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k T a} = b$$

и

$$\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon k T q} = 2.$$

Таким образом,

$$(1 - \alpha) = \frac{4\pi Nc}{1000} \left( \frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon k T} \right) Q(b)$$

где

$$Q(b) = \int_2^b x^{-4} e^x dx.$$

Значения интеграла  $Q(b)$  были протабулированы в работах [1] и [2] (приложение 14.1). Из закона действующих масс следует, что

$$\frac{\alpha^2 y^2 c}{(1 - \alpha)} = K,$$

если коэффициент активности ионной пары принять равным единице. Дальнейшие вычисления можно произвести в три этапа:

1. В сильно разбавленных растворах  $\alpha \approx 1$ ,  $y \approx 1$

и

$$\frac{1}{K} \approx \frac{1 - \alpha}{c} \approx \frac{4\pi N}{1000} \cdot \left( \frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon k T} \right)^3 Q(b). \quad (14.2)$$

Каждой величине  $a (< q)$  соответствуют определенные значения  $b$ ,  $Q(b)$ , а следовательно, и  $\frac{1}{K}$ , поэтому  $K$  является функцией расстояния ближайшего подхода ионов

2. Из двух уравнений

$$\frac{\alpha^2 y^2 c}{(1 - \alpha)} = K$$

и

$$-\lg f = \frac{A \sqrt{ac}}{1 + Bq \sqrt{ac}}$$

можно вычислить методом последовательных приближений степень ассоциации  $(1 - \alpha)$  при любых значениях  $c$ . Поскольку мы считаем, что развитая теория применима только к разбавленным растворам, различием между коэффициентами активностей  $f$  и  $y$  можно пренебречь.

3. Если из вычислений второго этапа известны значения  $\alpha$  и  $f$ , то из уравнения [ср. с уравнением (2.40)]

$$fac = f_{\text{эксн}} c$$



можно определить коэффициент активности  $f_{\text{эксп}}$ , который должен получиться при экспериментальных измерениях в предположении полной диссоциации. При этом электролит должен характеризоваться значением параметра  $a$ , которое было первоначально принято нами при расчетах. Бьеррум опубликовал большое количество таблиц для степени ассоциации в водных растворах 1-1-электролитов при  $18^\circ$  и коэффициентов активности, которые должны получаться на опыте в предположении

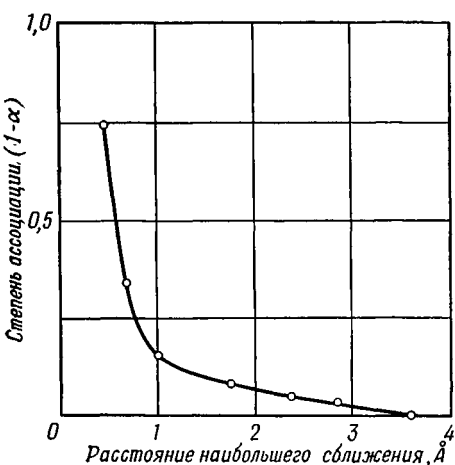


Рис. 14.2. Влияние расстояния наибольшего сближения на степень ассоциации в водных растворах 1-1-электролитов при концентрации 0,1 м.

тывать найти типичные примеры образования ионных пар для 1-1-электролитов.

Недавно Фуос [2а] обратил внимание на то, что непрерывные функции распределения такого типа, как изображенная на рис. 14.1, не учитывают дискретную молекулярную природу растворителя. Поэтому он предложил называть ионной парой два таких иона, которые находятся в контакте, т. е. когда между ними нет ни одной молекулы растворителя. Такие конфигурации, когда ионы разделены только на долю диаметра молекулы растворителя, в высшей степени маловероятны. На этом основании он получил более простую формулу для константы диссоциации 1-1-электролита  $K$ :

$$\frac{1}{K} = \frac{4\pi Na^3 e^b}{3000}. \quad (14.2a)$$

Помещенные в этих таблицах результаты относятся к области концентраций 0,0001—2 н. и значениям параметра  $a$  от 0,47 до 2,82 Å. На рис. 14.2 показана зависимость степени ассоциации от параметра  $a$  при  $m = 0,1$ . При  $a = 2$  Å ассоциированы приблизительно только 2,5% ионов; при уменьшении  $a$  до 1,4 Å эта величина достигает 10% и только при  $a = 0,6$  Å число ионных пар превосходит число свободных ионов. Столь малые значения ионных радиусов указывают, что в водных растворах нельзя рассчиты-

При больших значениях  $b$ , т. е. в растворителях с низкой диэлектрической постоянной, этот результат отличается от (14.2) приблизительно множителем  $b$ , который несуществен по сравнению с большой величиной  $e^b$ . Некоторое дальнейшее обсуждение этой новой теории дано в приложении 14.3.

Можно привести один пример, иллюстрирующий теорию Бьеррума для растворителей, обладающих диэлектрической постоянной, не меньшей чем 57. Недавно была измерена [3, 4] константа диссоциации феррицианида лантана  $\text{LaFe}(\text{CN})_6$  как в водных растворах, так и в случае, когда растворителем служили смеси воды с этанолом, гликолем, ацетоном, диоксаном и глицином, причем последний был использован с целью изучить растворители, имеющие более высокую, чем вода, диэлектрическую постоянную. Константы диссоциации вычисляли из данных по измерению электропроводности в сильно разбавленных растворах; для водных растворов была найдена величина  $K = 1,82 \cdot 10^{-4}$ , сравнимая с полученным для муравьиной кислоты результатом. Критическое расстояние для 3-3-электролита равно 32,1 Å. Вычисления показывают, что в теории Бьеррума расстоянию ближайшего подхода 7,2 Å соответствует константа диссоциации  $1,82 \cdot 10^{-4}$ , если считать, что все противоположно заряженные ионы, находящиеся один от другого на расстоянии от 7,2 до 32,1 Å, образуют, по крайней мере временно, ионные пары. Кроме того, оказалось, что для этих растворов выполняется правило Вальдена, причем величина  $\Lambda^0 \eta^0$  слабо изменяется от одного растворителя к другому. На основании этого было предложено, что указанное расстояние в 7,2 Å не зависит от природы растворителя. Величина  $K$  является функцией диэлектрической постоянной, входящей в уравнение (14.2), как через множитель  $\frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k T}$ , так и через функцию  $Q(b)$ . Сплошная линия на рис. 14.3 показывает, как должно зависеть  $K$  от диэлектрической постоянной согласно теории Бьеррума, а точки соответствуют экспериментально найденным значениям константы диссоциации. Учитывая трудность определения константы диссоциации, требующего точных измерений при очень низких концентрациях, не удивительно, что существует некоторый разброс точек, тем не менее экспериментальные значения константы диссоциации действительно убывают с уменьшением диэлектрической постоянной таким образом, как это требует теория Бьеррума.

В еще значительно большей степени образованию ионных пар должны способствовать растворители с низкой диэлектрической постоянной. На критическом расстоянии, определяемом

из соотношения  $q = \frac{|z_1 z_2| e^2}{2\epsilon kT}$ , потенциальная энергия ионной пары равна  $2kT$ . Следовательно, энергия, необходимая для разделения пары, сравнима с энергией теплового

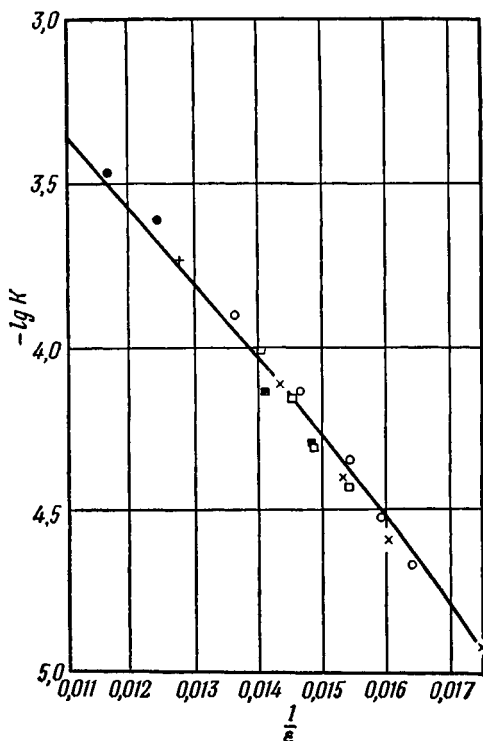


Рис. 14.3. Константа диссоциации феррицианида лантана как функция диэлектрической постоянной растворителя; сравнение экспериментальных величин с уравнением Бьеррума.

● глицин — вода; × диоксан — вода; ○ — ацетон — вода; □ гликоль — вода; ■ этанол — вода; + чистая вода; — теоретическая кривая.

движения ионов. В то время как в водных растворах большинство ионов, в особенности сольватированных, не может подходить один к другому на расстояние, меньшее критического, при уменьшении диэлектрической постоянной  $q$  может оказаться больше, чем обычный диаметр иона. Убедительное доказательство этого было дано Краусом и Фуосом [2, 5], которые измерили электропроводность азотнокислого тетраизо-

амиламмония в различных смесях воды с диоксаном, имеющих значение диэлектрической постоянной от 2,2 до 79. Исследование растворов при низких концентрациях порядка  $c = 10^{-5}$  показало, что эквивалентная электропроводность очень сильно зависит от изменения диэлектрической постоянной; например, при  $c = 0,0005$  величина  $\Lambda$  в воде оказалась равной 85,1, а в диоксане — всего лишь 0,000129. Весьма любопытно электропроводность зависит от концентрации электролита во всех растворителях \*. Если в качестве растворителя использовать чистый диоксан, то в области очень сильного разбавления (при  $c = 2 \cdot 10^{-5}$ ) обнаруживается минимум; при более высоких концентрациях кривая зависимости электропроводности от концентрации (удобнее по осям откладывать  $\lg \Lambda$  и  $\lg c$ ) имеет три точки перегиба. При добавлении воды к диоксану, т. е. при увеличении диэлектрической постоянной, минимум смещается в сторону более высоких концентраций и становится менее резко выраженным. При добавлении 4% воды (диэлектрическая постоянная смеси  $\epsilon = 3,5$ ) минимум соответствует концентрации  $c = 3 \cdot 10^{-3}$ , а при добавлении 20% воды (значение  $\epsilon$  соответствующей смеси равно 12) минимум исчезает полностью.

Рассмотрим теперь электропроводность очень сильно разбавленного раствора, т. е. электропроводность в области концентраций более низких, чем концентрации, при которых наблюдается минимум электропроводности. Особенно сильные отклонения от предельного закона Онзагера имеют место в растворах с низкой диэлектрической постоянной. Например, в случае, когда к диоксану добавляют 9,5% воды ( $\epsilon = 5,84$ ), уравнение Онзагера принимает вид

$$\Lambda = 30 - 473 \sqrt{c}.$$

Согласно этой формуле, при  $c = 4 \cdot 10^{-4}$   $\Lambda = 20,5$ , в то время как экспериментальное значение  $\Lambda$  составляет лишь 2,48. Если предположить, что это расхождение связано с эффектом образования ионных пар, ряд приближений приводит к константе диссоциации порядка  $10^{-6}$ . Фуос и Краус располагали значениями константы диссоциации азотнокислого тетраизоамиламмония в девяти растворах. Вычисленное при помощи уравнения Бьеррума расстояние ближайшего подхода для всех этих значений константы диссоциации оказалось

\* Явление «аномальной» электропроводности, связанное с образованием сложных ионных ассоциатов, впервые обнаружил И. А. Каблуков [ЖРФХО, 23, 409 (1891)] и исследовал А. Н. Саханов (Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916) — *Прим. перев.*

порядка 6,4 Å (эти величины менялись от 6,01 до 6,70 Å). Фуос и Краус построили график зависимости  $\lg K$  от  $\lg \epsilon$ , причем величину  $\lg K$  они вычисляли из уравнений Бьеррума; при  $a = 6,4 \text{ \AA}$ , полученная кривая оказалась в очень хорошем согласии с экспериментальными данными. Другой метод, позволяющий увидеть это согласие, состоит в расчете  $K$  (табл. 14.2) в предположении, что  $a = 6,4 \text{ \AA}$  для каждого растворителя, и сравнении  $K$  с экспериментальными значениями. Такой метод проверки теории является строгим, поскольку диэлектрическая постоянная меняется в 16 раз, а константа диссоциации — в  $10^{15}$  раз. Значительное отклонение теоретических величин от экспериментальных имеет место только при наименьшем содержании воды, но в таком растворе минимальной электропроводности соответствует концентрация  $c = 0,0007$ , поэтому на результаты измерений в области более низких концентраций могли вполне воздействовать те же факторы, которые обуславливают наличие минимума. Этот эксперимент Крауса и Фуоса должен рассматриваться как полностью подтверждающий концепцию Бьеррума об электростатических ионных парах, хотя в настоящее время Фуос [2a] полагает, что полученные данные, возможно, лучше согласуются с уравнением (14.2a), чем с формулой Бьеррума (14.2).

Таблица 14.2

**Константа диссоциации азотнокислого  
тетранзоамиламмония в смесях диоксиана  
с водой  
( $a = 6,4 \text{ \AA}$ )**

| Содержание воды, % | $\epsilon$ | $K_{\text{эксп}}$    | $K_{\text{выч}}$     |
|--------------------|------------|----------------------|----------------------|
| 0,60               | 2,38       | $2 \cdot 10^{-16}$   | $2 \cdot 10^{-15}$   |
| 1,24               | 2,56       | $1 \cdot 10^{-14}$   | $2 \cdot 10^{-14}$   |
| 2,35               | 2,90       | $1 \cdot 10^{-12}$   | $1 \cdot 10^{-12}$   |
| 4,01               | 3,48       | $2,5 \cdot 10^{-10}$ | $1,4 \cdot 10^{-10}$ |
| 6,37               | 4,42       | $3 \cdot 10^{-8}$    | $1,7 \cdot 10^{-8}$  |
| 9,50               | 5,84       | $1,65 \cdot 10^{-6}$ | $1,6 \cdot 10^{-6}$  |
| 14,95              | 8,5        | $1 \cdot 10^{-4}$    | $0,9 \cdot 10^{-4}$  |
| 20,2               | 11,9       | $9 \cdot 10^{-4}$    | $7 \cdot 10^{-4}$    |
| 53,0               | 38,0       | 0,25                 | 0,28                 |

Образование ионных пар действительно происходит при растворении большинства электролитов в любом растворителе, за исключением немногих растворителей, имеющих боль-

шую диэлектрическую постоянную. Одним из таких растворителей является вода. Ввиду того, что вода — наиболее дешевый и доступный растворитель, не удивительно, что большая часть информации, которой мы располагаем по электропроводности электролитов, относится к водным растворам. С одной стороны, это весьма благоприятно, поскольку именно в растворителях, имеющих такую большую диэлектрическую постоянную, электролиты подчиняются относительно простым законам; однако не следует забывать, что электролиты в большинстве растворителей не полностью диссоциированы. Это видно из приложения 14.2, где помещены значения предельной эквивалентной электропроводности и константы диссоциации большого числа солей в пяти различных растворителях. В растворителях, имеющих низкую диэлектрическую постоянную, даже простые соли являются слабыми электролитами. В подтверждение этого мы приведем несколько примеров из новой работы [5a]

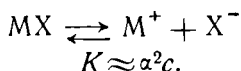
| Соль | Растворитель       | $\kappa$ | Температура,<br>°C | $K$                  |
|------|--------------------|----------|--------------------|----------------------|
| KBr  | Уксусная кислота   | 6,20     | 30                 | $1,1 \cdot 10^{-7}$  |
| KBr  | Аммиак             | 22       | —34                | $18,9 \cdot 10^{-4}$ |
| CsCl | Этанол             | 24,30    | 25                 | $6,6 \cdot 10^{-3}$  |
| KJ   | Ацетон             | 20,70    | 25                 | $8,02 \cdot 10^{-3}$ |
| KJ   | <i>n</i> -Пропанол | 20,1     | 25                 | $3,0 \cdot 10^{-3}$  |
| KJ   | Пиридин            | 12,0     | 25                 | $2,1 \cdot 10^{-4}$  |
| NaJ  | Этилендиамин       | 12,9     | 25                 | $6,86 \cdot 10^{-4}$ |

### Образование ионных тройников

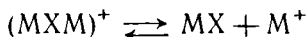
Из простой электростатической теории известно, что если две заряженные сферы поместить симметрично по обе стороны от противоположно заряженной сферы, имеющей такой же радиус, как и две остальные, то потенциальная энергия системы трех зарядов будет больше на 50%, чем энергия двух противоположно заряженных сфер. Поэтому можно полагать, что в растворителях с низким значением диэлектрической постоянной могут образоваться тройные ассоциаты ионов типа  $(+ - +)$  или  $(- + -)$ . Ниже мы изложим теорию, развитую в работе Фуоса и Крауса [6]. Рассмотрим упрощенный случай, когда имеется крайне разбавленный раствор, в котором коэффициенты активности можно считать равными единице. При таком низком значении концентрации электропроводность раствора полностью диссоциированной соли

можно с хорошим приближением получить из предельной электропроводности бесконечно разбавленного раствора. Будем считать, что растворитель имеет низкую диэлектрическую постоянную, так что степень диссоциации ионных пар очень мала и  $(1 - \alpha) \approx 1$ .

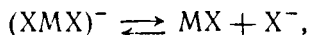
Тогда для реакции



Если предположить, что имеются равновесия



и



получим

$$k = \frac{[\text{M}^+][\text{MX}]}{[\text{MXM}^+]} = \frac{[\text{X}^-][\text{MX}]}{[\text{XMX}^-]}.$$

Эта формула предполагает равенство размеров ионов  $\text{M}^+$  и  $\text{X}^-$ , а также вероятностей образования ионных тройников  $(\text{MXM})^+$  и  $(\text{XMX})^-$ .

Полная концентрация равна

$$c = [\text{MX}] + \frac{1}{2} [\text{M}^+] + \frac{1}{2} [\text{X}^-] + \frac{3}{2} [\text{MXM}^+] + \frac{3}{2} [\text{XMX}^-].$$

Полагая

$$\alpha_T = [\text{MXM}^+]/c = [\text{XMX}^-]/c$$

при малых  $\alpha$  и  $\alpha_T$  получим

$$k \approx \frac{\alpha}{\alpha_T} c \quad \text{и} \quad \alpha_T \approx \frac{\sqrt{Kc}}{k}.$$

Предельную электропроводность неассоциированных ионов при бесконечном разбавлении обозначим  $\Lambda^0$ :

$$\Lambda^0 = \lambda_{\text{M}^+}^0 + \lambda_{\text{X}^-}^0,$$

а соответствующую величину для ионных тройников  $\Lambda_T^0$ , причем

$$\Lambda_T^0 = \lambda_{\text{MXM}^+}^0 + \lambda_{\text{XMX}^-}^0.$$

Для наблюдаемой на опыте электропроводности получим формулу

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 + \alpha_T \Lambda_T^0 = \sqrt{\frac{K}{c}} \Lambda^0 + \frac{\sqrt{Kc}}{k} \Lambda_T^0,$$

которая имеет вид

$$\Lambda = A c^{-1/2} + B c^{1/2}.$$

Соответствующая этому уравнению кривая имеет минимум. Приравняв производную от этого выражения нулю, получим значение концентрации, при которой электропроводность минимальна:

$$c_{\text{мин}} = \frac{A}{B} = \frac{k\Lambda^0}{\Lambda_T^0} \quad \text{и} \quad \Lambda_{\text{мин}} = 2\sqrt{AB}.$$

Из этих формул можно получить три более важных соотношения:

$$K = c_{\text{мин}} \left( \frac{\Lambda_{\text{мин}}}{2\Lambda^0} \right)^2; \quad k = c_{\text{мин}} \frac{\Lambda_T^0}{\Lambda^0};$$

$$\Lambda_{\text{мин}} = 2\alpha_{\text{мин}}\Lambda^0 = 2\alpha_T(\text{мин})\Lambda_T^0,$$

которые показывают, что в точке минимума неассоциированные ионы и ионные тройники вносят одинаковые вклады в

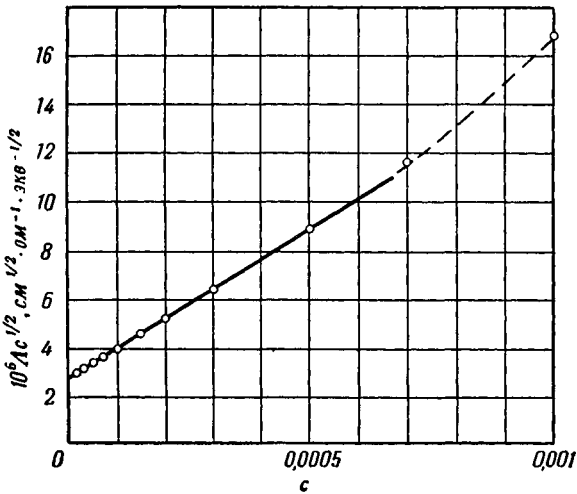


Рис. 14.4. График зависимости  $\Lambda\sqrt{c}$  от  $c$  для азотно-кислого тетраизоамиламмония в смеси диоксана — вода, имеющей диэлектрическую постоянную 2,56.

электропроводность. На рис. 14.4 изображена кривая зависимости  $\Lambda\sqrt{c}$  от  $c$  для азотнокислого тетраизоамиламмония в смеси диоксана с водой, имеющей диэлектрическую постоянную 2,56. Вплоть до  $c = 0,0007$  экспериментальные точки ложатся на прямую линию, имеющую наклон, равный 0,0119, и пересекающую ось абсцисс в точке  $2,85 \cdot 10^{-6}$ . Если принять,



что  $\Lambda^0 = 30$  (по аналогии с величиной  $\Lambda^0$  для этой соли, растворенной в среде приблизительно той же вязкости) и  $\Lambda_T^0 = 10$ , поскольку ионные тройники будут двигаться приблизительно в три раза медленнее, получим

$$c_{\text{мин}} = A/B = 2,85 \cdot 10^{-6}/0,0119 = 2,4 \cdot 10^{-4},$$

$$\Lambda_{\text{мин}} = 2 \sqrt{AB} = 3,68 \cdot 10^{-4},$$

$$K = 9 \cdot 10^{-15},$$

$$k = 8 \cdot 10^{-5}.$$

Чтобы получить представление о порядках величин этих двух констант диссоциации, следует обратиться к табл. 14.3.

Таблица 14.3

| $c \cdot 10^5$ | $\alpha \cdot 10^5$ | $\alpha_T \cdot 10^5$ | $\Lambda_{\text{выч}} \cdot 10^4$ | $\Lambda_{\text{эксп}} \cdot 10^4$ |
|----------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1,5            | 2,4                 | 0,5                   | 7,7                               | 7,5                                |
| 3,0            | 1,7                 | 0,7                   | 5,8                               | 5,8                                |
| 8,0            | 1,1                 | 1,1                   | 4,4                               | —                                  |
| 10             | 0,95                | 1,2                   | 4,05                              | 4,03                               |
| 24             | 0,61                | 1,9                   | 3,68                              | —                                  |
| 30             | 0,55                | 2,1                   | 3,75                              | 3,68                               |
| 100            | 0,30                | 3,8                   | 4,70                              | 5,25                               |

С ростом концентрации, начиная с наименьших значений, величина  $\alpha$  убывает гораздо быстрее, чем растет  $\alpha_T$ , при этом электропроводность также падает, когда  $c = 8 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha = \alpha_T$ , но электропроводность продолжает уменьшаться. И только при  $c = 24 \cdot 10^{-5}$  вклады обоих типов ионов в электропроводность равны, и электропроводность достигает минимума. После этого образование ионных тройников начинает преобладать, и электропроводность снова возрастает.

Следует отметить, что благодаря нашему выбору растворителя с низкой диэлектрической постоянной (и, следовательно, низких значений  $\alpha$  и  $\alpha_T$ ), можно было пренебречь эффектами межйонного взаимодействия, что позволило упростить вычисления. В растворителе с более высоким значением диэлектрической постоянной нельзя пренебрегать силами межйонного взаимодействия, и вычисления не удается проводить так просто.

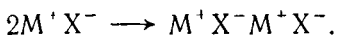
Фуосу и Краусу удалось продвинуться в обсуждении еще дальше; рассматривая сближение отрицательного иона с положительным, входящим в ионную пару под действием только кулоновских сил, они смогли показать, что существует критическое расстояние, соответствующее максимальному расстоянию между ионом и ионной парой, при котором происходит образование ионного тройника. Полученная ими формула для константы диссоциации выражается через сложные интегралы; для более подробного ознакомления с этими результатами необходимо обратиться к оригинальной работе. Хорошее согласие с экспериментальными значениями величины  $k$  было достигнуто, однако, в предположении, что критическое расстояние равно  $9\text{Å}$ . Для смеси диоксана с водой, имеющей диэлектрическую постоянную 2,56, экспериментальное значение  $k$  оказалось равным  $8 \cdot 10^{-5}$ , теория же дает величину  $9,3 \cdot 10^{-5}$ . Критическое расстояние  $9\text{Å}$  может показаться существенно отличным от величины  $6,4\text{Å}$ , которой следует пользоваться при рассмотрении образования ионной пары. Однако это объясняется тем, что последняя величина относится к более простому типу ассоциации ионов  $(+ -)$ , в то время как при образовании ионных тройников  $(+ - +)$  и  $(- + -)$  один из них обязательно будет включать в себя два очень больших иона, в результате чего средняя величина критического расстояния окажется значительной.

Большой интерес представляет случай, когда при образовании ионного тройника имеет место конкуренция между двумя ионами. Для случайного распределения количество  $\text{XMX}^-$  и  $\text{YMY}^-$  должно быть одно и то же, а концентрация  $\text{XMY}^-$  — в два раза больше, чем концентрация  $\text{XMX}^-$  или  $\text{YMY}^-$ . Справедливость этого утверждения была доказана [6а] для растворов хлорида и азида тетра-*n*-бутиламмония в бензоле, однако в смесях хлорида с нитратом, хлорида с перхлоратом и нитрата с перхлоратом оказалось, что ионные тройники  $\text{XMY}^-$  преобладают.

### Образование квадруполей

Наличие минимума на кривой зависимости электропроводности от концентрации электролита объяснялось образованием ионных тройников. При дальнейшем росте концентрации электропроводность ведет себя очень сложно, что, по-видимому, связано с образованием более сложных агрегатов, например квадруполей  $(+ - + -)$ . Это было определено из измерений точки замерзания растворов пиридина триизоамиламмония в бензоле [7]. При крайне низких

концентрациях значения точек замерзания можно объяснить на основании уравнений [8] для функции  $j$ , описывающей понижение точки замерзания, если для ионной пары воспользоваться приемлемой моделью эллипсоида с отношением осей 2:1, содержащей точечный диполь с моментом 12,9 единиц Дебая [9]. Но при более высоких концентрациях кажущийся молекулярный вес возрастает. Предполагается, что имеет место следующая реакция:



Если долю ионных пар  $M^+X^-$ , ассоциирующихся таким путем, обозначить  $\alpha$ , мы можем написать:

$$k_4 = \frac{2(1-\alpha)^2 c}{\alpha}.$$

Поскольку после замены каждой ионной пары на  $\frac{\alpha}{2}$  квадруполей остается еще  $(1-\alpha)$  ионных пар, то полное число частиц равно  $(1 - \frac{\alpha}{2})$ . Эту величину приравняем осмотическому коэффициенту, т. е.  $(1-j)$ , откуда  $j = \frac{\alpha}{2}$  и  $(1-2j) = (1-\alpha)$ , так что

$$k_4 = \frac{(1-2j)^2 c}{j},$$

или, переписав в другом виде,

$$\frac{j}{(1-2j)^2} = c/k_4.$$

Следовательно, функция  $j/(1-2j)^2$ , найденная из экспериментальных данных, должна линейно зависеть от концентрации. Именно это было найдено Фуосом и Краусом [9], которые получили прямую линию вплоть до концентраций около 0,03 н. Вычисленная из наклона константа диссоциации данного электролита в бензоле оказалась равной 0,105.

### Образование ионных пар в водных растворах

В рассмотренных до сих пор электролитах, обнаруживавших признаки образования ионных пар, это явление происходит в заметной степени. Поэтому оно может быть обнаружено даже при низких концентрациях, когда электропроводность и коэффициент активности немногих диссоциированных ионов могут быть законно описаны уравнениями, которые с большой точностью справедливы при таких высоких раз-

бавлениях. Однако в некоторых электролитах, например в водных растворах азотнокислого калия, ионные пары все же образуются, хотя, по-видимому, в значительно меньшей степени, чем в рассмотренных выше случаях. Электропроводность азотнокислого калия подчиняется предельному закону Онзагера гораздо точнее и при более высоких концентрациях, чем этого следовало ожидать. Иначе говоря, если ввести фактор  $(1 + \kappa a)$  в уравнение Онзагера для предельной электропроводности, требуемое значение параметра  $a$  (около  $1,9 \text{ \AA}$ ) оказывается еще возможным, если плоская структура нитрата иона допускает сближения на малые расстояния. Коэффициент активности азотнокислого калия также оказывается значительно ниже, чем следовало бы ожидать. Многие полагают, что поведение азотнокислого калия можно объяснить образованием небольшого количества ионных пар; достаточно было бы предположить наличие около 3% ионных пар при концентрации 0,1 н. Обнаружить наличие ионов, если 3% молекул азотнокислого калия диссоциировано, было бы сравнительно легко, но когда только 3% ионов образуют ионные пары, последние очень трудно обнаружить, за исключением, может быть, некоторых нетипичных случаев, когда ионные пары обладают характерными спектрами комбинационного рассеяния или спектрами поглощения в ультрафиолетовой области. Мы должны измерить уменьшение количества ионов приблизительно от 100 до 97%, что особенно трудно сделать в области относительно высоких концентраций, которые необходимы для обнаружения ионных пар, если они вообще присутствуют в растворе. Следовательно, нам приходится оценивать концентрации ионов в такой области, где наши теории неприменимы с достаточно большой точностью. Например, если концентрацию ионов оценить из электропроводности, трудно доказать, что отклонения от теории на 3% связаны с образованием ионных пар, а не с каким-либо дефектом теории. Основная трудность этой проблемы в действительности состоит в описании поведения диссоциированной части молекул при сравнительно высоких концентрациях. Для описания электропроводности раствора вплоть до концентраций порядка 0,5 н. Дэйвис [10] воспользовался эмпирическим уравнением; из сравнения с экспериментальными значениями электропроводности он пришел к выводу, что многие соли, включая азотнокислые натрий и калий, иодаты натрия и калия, азотнокислое серебро и бромат калия, при концентрации 0,1 н. диссоциированы приблизительно только на 97%.

Мы уже видели, что теоретическое уравнение (7.36) дает очень хорошие результаты для водных растворов 1-1-электро-

литов неассоциированного типа. Поэтому естественно было бы ожидать, что это уравнение будет описывать электропроводность ассоциированного электролита, если в качестве параметра  $a$  выбрать критическое расстояние Бьеррума. При температуре  $25^\circ$  напишем

$$\Lambda_{\text{выч}} = \Lambda^0 - (0,2300\Lambda^0 + 60,65) \frac{\sqrt{ac}}{1 + Ba\sqrt{ac}},$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации ионных пар. Но если принять  $a = 3,57 \text{ \AA}$  в этом уравнении, то этим же значением  $a$  следует пользоваться и в уравнении для коэффициента активности

$$-\lg f = \frac{A\sqrt{ac}}{1 + Ba\sqrt{ac}}, \quad (14.3)$$

которые необходимо для вычисления константы диссоциации:

$$K = \frac{\alpha^2 y^2 c}{(1 - \alpha)}$$

(при пренебрежении незначительной разницей между  $f$  и  $y$ ). В табл. 14.4 содержатся результаты вычислений константы диссоциации для азотнокислых калия и серебра и хлористого таллия [1], основанные на использовании данных по электропроводности, полученных для первых двух солей Шедловским [11] и для последней соли — Гарретом и Велленга [12] и Брэм и Виннинггофом [13]. «Константа» диссоциации вряд ли оправдывает свое название постоянной для обоих нитратов, поскольку с увеличением концентрации она растет для азотнокислого калия и убывает для азотнокислого серебра, но для хлористого таллия она оказывается практически постоянной. При низких концентрациях эта «константа» очень чувствительна к небольшим изменениям  $\Lambda$  или  $\Lambda^0$ , например изменение последних величин на 0,01 при концентрации 0,005 н. приводит к изменению  $\alpha$  всего лишь на 0,01%, но для  $(1 - \alpha)$  получается 5%. По теории Бьеррума, полученные нами значения констант диссоциации для азотнокислых калия и серебра по порядку величины соответствуют электролитам, ионы которых могут подходить друг к другу ближе, чем на  $2 \text{ \AA}$ , что вполне реально, поскольку плоская структура нитрат-иона допускает сближение на сравнительно малые расстояния. Однако для хлористого таллия (I) это расстояние оказывается порядка лишь  $1 \text{ \AA}$ , что несовместимо со значениями размера иона. Гипотезу образования ионной пары можно проверить другим путем, так как произведение  $\alpha$  и  $\gamma$ , как было показано выше, должно быть равно коэффициенту

активности, измеренному экспериментально и рассчитанному в предположении полной диссоциации. Для азотнокислых калия и натрия при концентрации 0,1 н. вычисленная из уравнения (14.3) величина  $\gamma$  равна 0,765, а произведение  $\alpha\gamma$  соответственно 0,745 и 0,741, вместо экспериментальных величин коэффициентов активности 0,739 и 0,734 (приложение 8 10). Как и прежде, в этом случае согласие неудовлетворительное, но для хлористого таллия при концентрации 0,01 н.  $\alpha\gamma = 0,878$ ,

Таблица 14.4

Константы диссоциации азотнокислого калия, азотнокислого серебра и хлористого таллия при 25°

| $c$                         | $\Delta_{\text{эксп}}$ | $\Delta_{\text{выч}}$ | $\alpha = \Delta_{\text{эксп}}/\Delta_{\text{выч}}$ | $-2 \lg f$ | $K$           |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------|---|------------|---------------|
| <i>Азотнокислый калий</i>   |                        |                       |   |            |               |
| 0,005                       | 138,48                 | 138,86                | 0,9973  | 0,0664     | 1,42          |
| 0,01                        | 135,82                 | 136,61                | 0,9942  | 0,0909     | 1,38          |
| 0,02                        | 132,41                 | 133,67                | 0,9906  | 0,1230     | 1,57          |
| 0,05                        | 126,31                 | 128,51                | 0,9829  | 0,1792     | 1,81          |
| 0,07                        | 123,56                 | 126,23                | 0,9788  | 0,2040     | 1,98          |
| 0,1                         | 120,40                 | 123,60                | 0,9741  | 0,2327     | 2,14          |
|                             |                        |                       |   |            | Среднее 1,73  |
| <i>Азотнокислое серебро</i> |                        |                       |   |            |               |
| 0,005                       | 127,20                 | 127,43                | 0,9982  | 0,0664     | 2,38          |
| 0,01                        | 124,76                 | 125,24                | 0,9962  | 0,0910     | 2,12          |
| 0,02                        | 121,41                 | 122,38                | 0,9921  | 0,1231     | 1,88          |
| 0,05                        | 115,23                 | 117,39                | 0,9816  | 0,1719     | 1,73          |
| 0,1                         | 109,13                 | 112,64                | 0,9688  | 0,2322     | 1,76          |
|                             |                        |                       |   |            | Среднее 1,97  |
| <i>Хлористый таллий (I)</i> |                        |                       |   |            |               |
| 0,00507                     | 143,10                 | 144,85                | 0,9879  | 0,0665     | 0,351         |
| 0,00604                     | 142,25                 | 144,34                | 0,9855  | 0,0721     | 0,343         |
| 0,00750                     | 141,13                 | 143,65                | 0,9825  | 0,0794     | 0,345         |
| 0,01                        | 139,00                 | 142,65                | 0,9744  | 0,0901     | 0,302         |
| 0,01108                     | 138,35                 | 142,27                | 0,9724  | 0,0942     | 0,306         |
| 0,01501                     | 136,03                 | 141,05                | 0,9644  | 0,1074     | 0,306         |
| 0,01607                     | 135,40                 | 140,75                | 0,9620  | 0,1105     | 0,303         |
|                             |                        |                       |   |            | Среднее 0,322 |

а соответствующая экспериментальная величина составляет 0,876.

Проблема неполной диссоциации была рассмотрена с другой точки зрения на основании изучения скоростей реакций [14]. Скорость реакции между нейтральной молекулой S и ионом  $X^-$  электролита MX согласно теории переходного состояния зависит от концентраций S и  $X^-$  и коэффициентов активности  $f_S f_{X^-} / f_{SX^-}$ , где  $SX^-$  — переходный комплекс. В разбавленном растворе  $f_S$  близко единице, а коэффициенты активности  $X^-$  и  $SX^-$ , которые имеют одинаковые заряды, приблизительно равны. В результате скорость реакции должна зависеть скорее от концентрации, чем от активности  $X^-$ , и всякое образование ионной пары между  $M^+$  и  $X^-$  должно снижать скорость реакции пропорционально числу образовавшихся ионных пар, если только переходный комплекс  $SX^-$  не может образовать ионную пару с  $M^+$ . Вообще говоря, такую возможность нельзя исключить; более того, она, по-видимому, действительно осуществляется при омылении этилацетата [15], но этот эффект должен быть пренебрежимо мал, если комплекс  $SX^-$  имеет большой размер, например, в случае каталитического разложения диацетонового спирта ионами гидроксидов. Это предположение подтверждается дальнейшими экспериментами по гидролизу иодистого карбэтоксиметилтриэтиламмония  $C_2H_5CO_2 \cdot CH_2N(C_2H_5)_3J$ , переходный комплекс которого электрически нейтрален; эти эксперименты привели к таким же выводам, как и опыты с использованием диацетонового спирта.

В растворах гидроокиси калия или рубидия этот спирт разлагается со скоростью, прямо пропорциональной стехиометрической концентрации щелочи, причем константа скорости на моль гидроокиси изменяется только в пределах между 0,2165 и 0,2193 для области концентраций вплоть до 0,4 н. Несколько интересных результатов было получено для гидроокиси натрия. Увеличение концентрации до 0,4 н. привело к уменьшению константы реакции от 0,2182 до 0,2051. Это может означать, что гидроокись натрия при концентрации 0,4 н. диссоциирована только на 94%, а при концентрации 0,1 н. — на 98%, что соответствует среднему диаметру иона около 3,1 Å, если механизм ассоциации состоит в образовании ионных пар по Бьерруму. «Эффективный» радиус гидратированного иона натрия, образованного при диссоциации хлористого натрия с учетом поправки 0,7 Å на проникновение (гл. 9), равен 2,2 Å, так что ион гидроксидов смог бы подойти к нему на расстояние 3,1 Å, если бы имел радиус 0,9 Å, что не исключено, поскольку радиус молекулы воды равен 1,4 Å. Однако

против этой идеи можно выдвинуть следующее возражение. Каковы бы ни были наши сомнения относительно точности размеров некоторых ионов, ясно, что ионы рубидия и калия в любом случае должны быть значительно меньше, чем гидратированный ион натрия, а, следовательно, гидроксиды рубидия и цезия должны быть даже более слабыми электролитами. Однако это противоречит результатам Бэлла и Пру и вообще всем нашим представлениям о гидроксидных щелочных металлов. Несколько позже (стр. 489) мы еще вернемся к этому вопросу. Сейчас нас интересуют главным образом гидроксиды кальция, бария и таллия. С ростом концентрации гидроксидов константа скорости во всех случаях падает, сильно отклоняясь от величины 0,218, соответствующей полностью диссоциированным гидроксидам, что указывает на большую степень ассоциации. Сделав ряд приемлемых предположений относительно коэффициентов активности различных соединений, Бэлл и Пру нашли, что константы диссоциации гидроксидов кальция, бария и таллия равны соответственно 0,051, 0,23 и 0,38. Последняя величина показывает, что около 87% гидроксидов таллия диссоциировано при концентрации 0,1 н. Воспользовавшись этими значениями констант диссоциации и уравнением Бьеррума [14.2], можно вычислить расстояния наибольшего сближения и сравнить с соответствующими кристаллографическими радиусами. В результате была получена следующая таблица:

|                   | Расстояние наибольшего сближения по Бьерруму, Å | Сумма кристаллографических радиусов, Å |
|-------------------|---|--|
| CaOH <sup>+</sup> | 2,55  | 2,52                                   |
| BaOH <sup>+</sup> | 5,55  | 2,88                                   |
| TlOH              | 1,23  | 2,97                                   |

Для гидроксидов кальция и бария значения параметров  $a$  имеют правильный порядок величины, хотя и несколько странно, что ионы бария и гидроксиды не подходят друг к другу ближе чем на 5,55 Å. Но размеры ионов гидроксидов таллия не позволяют им подходить ближе чем на 2,97 Å, если только не существует взаимодействия более сильного, чем кулоновское. Поэтому Бэлл и Пру сделали вывод, что в этом случае должно происходить образование ковалентных связей.

Еще один метод изучения неполной диссоциации электролитов основан на измерении растворимости умеренно раство-



рого электролита в присутствии другого электролита [16]. Примерами умеренно растворимых солей могут служить иодаты кальция и таллия. Эти измерения позволяют получить коэффициент активности в присутствии постороннего электролита, если воспользоваться условием насыщения  $f_0 s_0 = fs$ , где  $s_0$  и  $s$  — растворимость соответственно в чистой воде и в присутствии другого электролита, а  $f_0$  и  $f$  — соответствующие значения коэффициента активности. Эти коэффициенты активности должны удовлетворять какому-то определенному уравнению, которое справедливо для всех солей при низких концентрациях, и всякое отклонение от этого уравнения должно рассматриваться как указание на наличие неполностью диссоциированного «промежуточного иона», ионной пары или молекулы. Проиллюстрировать этот метод можно рассмотрением некоторых результатов измерений растворимости иодата таллия в растворе хлористого калия [17].

Растворимость иодата таллия в чистой воде при  $25^\circ$  равна  $1,838 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а в присутствии хлористого калия с концентрацией 0,05422 н. повышается до  $c = 2,359 \cdot 10^{-3}$ . Коэффициент активности  $f_0$ , вычисленный из уравнения

$$-\lg f = \frac{0,5\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,11 \quad (14.4)$$

при концентрации, соответствующей растворимости иодата таллия в воде, равен 0,954. Коэффициент активности иодата таллия, вычисленный из данных по растворимости в 0,05422 н. растворе хлористого калия, равен 0,743. Если считать, что измерения растворимости дают концентрации ионов, то полученная нами величина является стехиометрическим коэффициентом активности. Подставив в уравнение (14.4) эту полную ионную силу, получим коэффициент активности, равный 0,812. Отношение этих двух коэффициентов активности является мерой количества ионов таллия, истраченных на образование молекул хлористого таллия. Отсюда можно вычислить константу диссоциации хлористого таллия. Фактически, однако, дело обстоит совсем не так просто, так как для получения полной ионной силы необходимо вычислить поправки методом последовательных приближений. Иодат таллия и иодат калия образуют небольшие количества недиссоциированных молекул и в некоторых опытах, например при растворении иодата таллия в растворе сульфата калия, необходимо учесть наличие ионов  $KSO_4^-$ . Бэлл и Джордж дают следующие значения констант диссоциации:

|                                     | 0°      | 25°     | 40°     |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|
| TISO <sub>4</sub> <sup>-</sup>      | 0,042   | 0,043   | 0,044   |
| TICl                                | 0,165   | 0,210   | 0,230   |
| TIOH                                | 0,155   | 0,150   | 0,142   |
| TICNS                               | 0,115   | 0,160   | 0,230   |
| TIF                                 | —       | 0,8     | —       |
| TIFe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> | 0,00065 | 0,00060 | 0,00054 |
| CaOH <sup>+</sup>                   | 0,043   | 0,040   | 0,033   |
| CaSO <sub>4</sub>                   | 0,0060  | 0,0049  | 0,0041  |

Из растворимости иодата кальция в растворе гидроокиси кальция Дейвис и Хойл [18] для константы диссоциации CaOH<sup>+</sup> получили значение 0,050 в хорошем согласии с величиной, найденной Бэллом и Пру из данных по измерению скоростей реакций. Кроме того, были изучены гидроокиси магния и стронция; в результате получился следующий ряд значений: MgOH<sup>+</sup> (0,0026), CaOH<sup>+</sup> (0,05), SrOH<sup>+</sup> (0,11), BaOH<sup>+</sup> (0,23).

### Образование ионных пар в 2-2-электролитах

Мы уже отмечали трудность, связанную с нахождением уравнений, описывающих поведение диссоциированной части частично диссоциированного 1-1-электролита во всех растворах, кроме разбавленных. В случае 2-2-электролитов, таких, как сульфат цинка, возникает еще две дополнительные трудности. Во-первых, очень сомнительно, чтобы мы располагали уравнением, которое описывает электропроводность даже гипотетического неассоциированного 2-2-электролита, поскольку, как было показано в гл. 7, нельзя удовлетворительным образом оправдать сохранение только первых двух электрофоретических членов в уравнении (7.24), в то же время нельзя вводить и члены высокого порядка, пока мы пользуемся модифицированным распределением Больцмана (4.9). Другими словами, мы пытаемся разрешить проблему частично диссоциированного 2-2-электролита, не имея адекватного решения проблемы неассоциированного 2-2-электролита. Во-вторых, значительная трудность возникает при нахождении значений  $\Lambda^0$  для таких электролитов. Эту трудность нельзя назвать теоретической проблемой, но, несмотря на это, она весьма усложняет нашу задачу. Для двух электролитов — сульфата кадмия и сульфата магния — можно избежать этой трудности,

так как для первого из них можно экстраполировать данные по электропроводности [19], полученные при очень низких концентрациях, а для второй соли известна предельная подвижность иона магния из данных по хлористому магнию и предельная подвижность сульфата иона из данных по сульфату натрия. Определив косвенным путем величину  $\Lambda^0 = 133,07$ , можно воспользоваться результатами измерений Дансмора и Джеймса [4] при концентрациях ниже 0,001 м и применить описанный выше метод для азотнокислых калия и серебра. Запишем уравнение электропроводности (7.36) в виде

$$\Lambda = 133,07 - 484,8 \frac{\sqrt{ac}}{1 + 9,378 \sqrt{ac}}, \quad (14.5)$$

а уравнение для коэффициента активности как

$$-\lg f = \frac{4,074 \sqrt{ac}}{1 + 9,378 \sqrt{ac}}, \quad (14.6)$$

где величина 9,378 выбрана в соответствии со значением бьеррумовского критического расстояния  $a = 14,28 \text{ \AA}$  для 2-2-электролита при 25°. Эти уравнения можно разрешить относительно  $\alpha$  методом последовательных приближений, что приводит к результатам, помещенным в табл. 14.5. Значения оказываются в достаточной степени постоянными, причем их среднее значение равно  $4,96 \cdot 10^{-3}$ .

Таблица 14.5

Константа диссоциации сульфата магния при 25°

| $c \cdot 10^4$ | $\Lambda_{\text{эксп}}$ | $\Lambda_{\text{выч}}$ | $\alpha$ | $-2 \lg f$ | $K \cdot 10^3$ |
|----------------|-------------------------|------------------------|----------|------------|----------------|
| 0,8098         | 127,31                  | 129,07                 | 0,9864   | 0,0672     | 4,96           |
| 1,6336         | 124,27                  | 127,60                 | 0,9739   | 0,0919     | 4,81           |
| 2,6924         | 121,34                  | 126,30                 | 0,9607   | 0,1138     | 4,87           |
| 4,297          | 117,85                  | 124,86                 | 0,9439   | 0,1380     | 4,97           |
| 6,006          | 114,92                  | 123,70                 | 0,9290   | 0,1575     | 5,08           |
| 8,380          | 111,61                  | 122,43                 | 0,9116   | 0,1791     | 5,21           |
| 0,8511         | 127,11                  | 128,98                 | 0,9855   | 0,0687     | 4,87           |
| 1,994          | 123,13                  | 127,11                 | 0,9687   | 0,1002     | 4,75           |
| 3,090          | 120,33                  | 125,90                 | 0,9558   | 0,1205     | 4,84           |
| 4,270          | 117,80                  | 124,88                 | 0,9433   | 0,1376     | 4,88           |
| 5,597          | 115,50                  | 123,95                 | 0,9318   | 0,1533     | 5,01           |
| 7,197          | 113,14                  | 123,02                 | 0,9197   | 0,1689     | 5,02           |
| 8,846          | 111,02                  | 122,21                 | 0,9084   | 0,1825     | 5,23           |

$$K = 4,96 \cdot 10^{-3}$$

Из семи измерений, проведенных Дойбнером и Гейзе с сульфатом кальция при  $18^\circ$ , четыре, соответствующие самым низким концентрациям, согласуются с предсказаниями предельного закона Онзагера:

$$\Lambda = 113,15 + 408,1 \sqrt{c}.$$

Остальные три точки соответствуют очень низким концентрациям, так что можно воспользоваться уравнением (14.5) без фактора  $(1 + \kappa a)$ , в результате для константы диссоциации получим 0,0066, 0,0051 и 0,0043.

Джонс и Монк [21] предложили новый метод, использующий цепь



Они измерили величину  $\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} - m_{\text{H}^+}$  для раствора, содержащего ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также недиссоциированные молекулы  $\text{MgSO}_4$ . При помощи последовательных приближений и известной величины константы диссоциации иона  $\text{HSO}_4^-$  была найдена константа диссоциации сульфата магния. Джонс и Монк определили эту величину в интервале температур от  $20$  до  $35^\circ$  и, в частности, при температуре  $25^\circ$  они получили  $K = 0,0044$ . Аналогичный метод был использован [21] для изучения равновесия между ионами магния и ионами фосфата глюкозо-1-фосфата и глицерин-1-фосфата, причем соответствующие константы диссоциации при  $25^\circ$  оказались равными  $1,95 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,31 \cdot 10^{-3}$  и  $3,25 \cdot 10^{-3}$ . Для глюкозо-1-фосфата кальция [21a] при  $25^\circ$   $K = 3,20 \cdot 10^{-3}$ . Эти исследования проводились в широкой области температур и представляют большой интерес в биологии.

Следует также отметить спектрофотометрический метод [22], который использует неассоциированное состояние перхлоратов двухвалентных металлов. Перхлорат меди обладает характеристической полосой поглощения в ультрафиолетовой области, обусловленной, по-видимому, ионом меди. Если к растворам перхлората меди добавлять сульфат лития (который, по-видимому, также является неассоциированным электролитом), оказывается, что коэффициент экстинкции растет с увеличением количества сульфата лития. Это объясняется образованием молекул  $\text{CuSO}_4$  или ионных пар. Были также проведены измерения [23] с чистым раствором сульфата меди, из которых получилось значение константы диссоциации 0,0035 при  $25^\circ$  в согласии с величиной 0,0039, вычисленной из данных по электропроводности [24] при той же температуре, и величиной 0,0033 по данным криоскопических экспериментов

[25]. Было показано, что если расстояние наибольшего сближения ионов выбрать небольшим, значения константы диссоциации оказываются гораздо более высокими; указанные значения вычислены в предположении, что правильная величина  $a$  для определения осмотического коэффициента и коэффициента активности свободных ионов равна критическому расстоянию Бьеррума 14 Å.

Кроме того, были получены подтверждающие результаты еще двумя различными путями. Первый из них состоит в том, что значения коэффициентов диффузии сульфатов магния и цинка, как мы видели в гл. 11, могут быть объяснены на основе предположения об образовании ионных пар, константа диссоциации которых порядка 0,005. Другое доказательство основано на измерении эффекта Вина. При обсуждении электропроводности мы совершенно не затрагивали этот вопрос. Теория эффекта Вина, созданная Онзагером и Вильсоном [26], очень сложна, однако кратко она может быть сформулирована следующим образом. Этот эффект связан с тем, что при движении ионов под действием очень высоких потенциалов благодаря большой скорости движения ионов «ионная атмосфера» не успевает образоваться полностью, а при достаточно высоких напряженностях электрического поля атмосфера не возникает вообще. Это приводит к увеличению подвижности ионов. В случае слабых электролитов имеет место еще один дополнительный эффект. Онзагер [27] показал, что в сильных электрических полях константа диссоциации увеличивается, причем он получил уравнение, связывающее константу диссоциации с напряженностью поля. Разъяснить, почему константа диссоциации растет, не легко, однако, если выразить это в крайне упрощенном виде, можно сказать, что отсутствие «ионной атмосферы» вокруг иона приводит к уменьшению концентрации ионов  $i$ , согласно закону действующих масс, способствует дальнейшей диссоциации молекул. Усовершенствовав экспериментальные методы исследования эффекта Вина, Паттерсон и др. нашли, что этот эффект для сульфатов магния, цинка и меди, а также для феррицианида лантана [28] значительно больше, чем предсказывается теорией Онзагера — Вильсона. Подобрав приемлемые значения констант диссоциации этих электролитов в очень слабых электрических полях, которые определяются описанными выше методами, они воспользовались уравнением Онзагера для вычисления в сильных электрических полях возросших значений констант диссоциации и концентрации ионов, приводящих к высоким значениям электропроводности. Учет этой поправки приводит к хорошему согласию с теорией Онзагера — Виль-

сона и тем самым косвенно подтверждает теорию ионных пар

Еще один многообещающий метод [29] основан на использовании поглощения звука. 2-2-Электролиты, в противоположность электролитам другого типа валентности, обладают двумя максимумами в спектре поглощения звука, которые однозначным образом могут быть приписаны взаимодействию между катионом и анионом.

### Образование ионных пар в несимметричных электролитах

При использовании метода электропроводности для изучения образования ионных пар в несимметричных электролитах следует проявлять чрезвычайную осторожность. Как было показано в гл. 7, при выводе уравнения (7.36) из соображений самосогласованности были отброшены электрофоретические члены более высокого порядка, хотя они и не всегда малы. Это приводит к тому, что теоретический расчет электропроводности несимметричных электролитов оказывается менее удачным. Таблица 7.6 показывает, что при концентрации вплоть до  $c = 0,005$  электропроводность хлористого кальция в среднем отклоняется на 0,3 единицы, а в случае хлористого лантана — на 0,4 единицы. Поскольку вычисленные значения оказываются больше, чем экспериментальные, можно предположить, что даже эти соли не диссоциированы полностью, если только отклонения не связаны с неприменимостью теории к несимметричным электролитам. Дженкинс и Монк [30] исследовали растворы сульфата натрия, начиная с концентраций порядка  $c = 6 \cdot 10^{-5}$ ; при максимальной концентрации  $c = 6 \cdot 10^{-4}$  электропроводность оказалась равной 123,57, в то время как из предельного закона [уравнение (7.29)] получается 123,85. Если ввести фактор  $(1 + \kappa a)$  с  $a = 4 \text{ \AA}$  [уравнение (7.36)], то теоретическое значение электропроводности увеличится до 124,14, что на 0,57 больше экспериментальной величины; однако, учитывая, что в теоретическом уравнении были отброшены электрофоретические члены высокого порядка, это отклонение следует признать незначительным. Эти же авторы исследовали растворы сульфата лантана. При максимальной использованной ими концентрации  $c = 3 \cdot 10^{-4}$  экспериментальное значение электропроводности оказалось равным 72,81, тогда как предельный закон дает 126,31, а введение фактора  $(1 + \kappa a)$  с  $a = 6 \text{ \AA}$  приводит к увеличению электропроводности до 129,07. В этом случае разница между экспериментальным и вычисленным из предельного закона значениями электропроводности велика и доказательство

образования ионных пар в этом электролите кажется в значительно большей степени убедительным. Дженкинс и Монк вычислили  $K = 2,4 \cdot 10^{-4}$ , что находится в хорошем согласии с величиной  $2,2 \cdot 10^{-4}$ , найденной Дэйвисом [31] при измерениях растворимости иодата лантана в растворе сульфата калия [32]. Согласно экспериментальным результатам, полученным в этой работе, растворимость в  $20 \cdot 10^{-4}$  м растворе сульфата калия равна  $12,153 \cdot 10^{-4}$  моль/л, в то время как растворимость в воде составляет  $8,9006 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Если вычислить коэффициент активности из предельного закона Дебая — Хюккеля [уравнение (9.10)], то для произведения растворимости получим

$$3^3 f_{\pm}^4 (8,9006 \cdot 10^{-4})^4 = 6,06 \cdot 10^{-12}.$$

Произведение растворимости в растворе сульфата калия равно  $11,64 \cdot 10^{-12}$ . Это, видимо, указывает на то, что было растворено слишком много иодата лантана. Предполагая, что истинная концентрация ионов лантана снижается за счет образования ионов  $\text{LaSO}_4^+$ , правильное значение произведения растворимости можно получить, если принять концентрацию ионов  $\text{LaSO}_4^+$  равной  $7,499 \cdot 10^{-4}$  моль/л, причем для нахождения  $f$  полную ионную силу следует вычислять методом последовательных приближений. Тогда на основании закона действующих масс получим  $K = 2,12 \cdot 10^{-4}$ . Чтобы выяснить смысл принятого нами приближения, которое основано на использовании уравнения (9.10), необходимо проверить этот расчет. Если повторить вычисления, используя уравнение (14.4), видоизмененное для применения к 3-1-электролиту, иодату лантана, то получим, что произведение растворимости равно  $6,60 \cdot 10^{-12}$ , концентрация ионов  $\text{LaSO}_4^+$  в растворе сульфата калия равна  $7,753 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $K = 2,15 \cdot 10^{-4}$ . Таким образом, мы можем найти значение константы диссоциации, практически не зависящее от предположения, которое делается относительно уравнения для коэффициента активности и находится в хорошем согласии с результатом, полученным совершенно независимым методом электропроводности.

Именно вывод констант диссоциации, имеющих большие значения (для сильно диссоциированных электролитов), полученный на основании величин электропроводности, которые не отличаются значительно от теоретических результатов для полностью диссоциированного электролита, вызывает у нас сомнения, в особенности если он не подтверждается измерениями растворимости. Ввиду того что настоящее состояние теории электропроводности для несимметричных электроли-

тов неудовлетворительно, метод растворимости кажется более надежно обоснованным. Поэтому на практике особенно часто использовался именно этот метод для определения констант диссоциации. В табл. 14.6 помещены некоторые результаты, собранные в работе Денни и Монка [33] и вычисленные главным образом из данных по растворимости.

Таблица 14.6

**Константы диссоциации электролитов в воде при 25°**

(Данные взяты из работы Денни и Монка [33])

| Катион           | Тиосульфат | Сульфат | Малонат · 10 <sup>4</sup> | Оксалат · 10 <sup>4</sup> |
|------------------|------------|---------|---------------------------|---------------------------|
| H <sup>+</sup>   | 0,035      | 0,012   | 0,02                      | 0,52                      |
| Na <sup>+</sup>  | 0,21       | 0,19    | —                         | —                         |
| K <sup>+</sup>   | 0,12       | 0,11    | —                         | —                         |
| Mg <sup>2+</sup> | 0,0145     | 0,0070  | 14,0                      | 3,7                       |
| Ca <sup>2+</sup> | 0,0104     | 0,0053  | 32,0                      | 10,0                      |
| Sr <sup>2+</sup> | 0,0092     | —       | —                         | 29,0                      |
| Ba <sup>2+</sup> | 0,0047     | —       | 196,0                     | 47,0                      |
| Mn <sup>2+</sup> | 0,0112     | 0,0052  | 5,1                       | 1,3                       |
| Co <sup>2+</sup> | 0,0090     | 0,0034  | 1,9                       | 0,20                      |
| Ni <sup>2+</sup> | 0,0087     | 0,0040  | 0,99                      | 0,05                      |
| Zn <sup>2+</sup> | 0,0040     | 0,0049  | 2,1                       | 0,13                      |

**Спектрофотометрические доказательства ассоциации ионов**

Аналогично тому как константы диссоциации некоторых слабых кислот могут быть определены при помощи спектра поглощения в ультрафиолетовой области, можно вычислить константу диссоциации не полностью диссоциированной соли, если только содержащиеся в растворе два вещества поглощают свет различных длин волн. Ранее уже отмечалось использование спектра поглощения растворов сульфата меди; другим примером служит ион  $PbCl^+$ , максимум полосы поглощения которого соответствует 2380 Å, тогда как для иона  $Pb^{2+}$  максимум находится около 2080 Å.

В качестве примера одного из методов использования таких спектров поглощения (метод «непрерывных изменений») приведем следующий [34]. Из 0,0005 м растворов перхлората



святия р х хлористого калия приготавливают смеси в различных пропорциях так, чтобы полная молярность оставалась постоянной, т. е. чтобы растворы содержали  $xс$  перхлората свинца и  $(1 - x)с$  хлористого калия. Оптическая плотность  $D$  измеряется вблизи длины волны 2380 Å. Обозначим  $\alpha$  ту часть свинца, которая образует комплекс  $PbCl_n$  с зарядом  $(2 - n)$ . Тогда концентрации различных частиц можно записать в виде

$$c_{Pb^{2+}} = (1 - \alpha)xc.$$

$$c_{PbCl_n} = \alpha xc.$$

$$c_{Cl^-} = (1 - x)c - n\alpha xc,$$

а для оптической плотности получим выражение

$$D = \epsilon_{Pb^{2+}}(1 - \alpha)xc + \epsilon_{PbCl_n}\alpha xc.$$

опуская длину ячейки в этом уравнении, т. е. вычисляя оптическую плотность для ячейки единичной длины. Перепишем эту формулу в виде

$$D - xc\epsilon_{Pb^{2+}} = \alpha xc(\epsilon_{PbCl_n} - \epsilon_{Pb^{2+}}).$$

Величина в левой части уравнения представляет собой «избыточную» оптическую плотность, т. е. разницу между экспериментальным значением плотности и величиной, вычисленной в предположении, что плотность целиком обусловлена ионами свинца и что ионы хлора и свинца не взаимодействуют. Значение  $\epsilon_{Pb^{2+}}$  находят из растворов, не содержащих ионов хлора ( $x = 1$ ). Обычно, если эксперимент проводят с характерной длиной волны комплекса,  $xc\epsilon_{Pb^{2+}}$  оказывается значительно меньше чем  $D$ , и величина  $(D - xc\epsilon_{Pb^{2+}})$  достигает максимума (или минимума, если  $\epsilon_{Pb^{2+}} > \epsilon_{PbCl_n}$ ), когда  $\alpha x$  принимает наибольшее значение. Пренебрегая коэффициентами активности, которые в разбавленных растворах должны слабо меняться в зависимости от  $x$ , из закона действующих масс получим

$$K\alpha x = (1 - \alpha)x[(1 - x) - n\alpha x]^n c^n,$$

причем  $\alpha x$  достигает максимума, когда

$$x = \frac{1}{n+1}.$$

Таким образом, если построить график зависимости избыточной оптической плотности  $(D - xc\epsilon_{Pb^{2+}})$  от  $x$ , то можно

найти значение  $x$ , при котором кривая имеет максимум, а следовательно, и величину  $n$ . Такой график для смесей перхлорат свинца — хлористый калий в 90%-ном этаноле изображен на рис. 14.5, из которого ясно, что максимум достигается при  $x = 0,5$ , т. е. химическая формула комплекса имеет вид  $PbCl^+$ .

Этот метод дает состав комплекса, но ничего не говорит о его стабильности. Чтобы показать, каким образом может

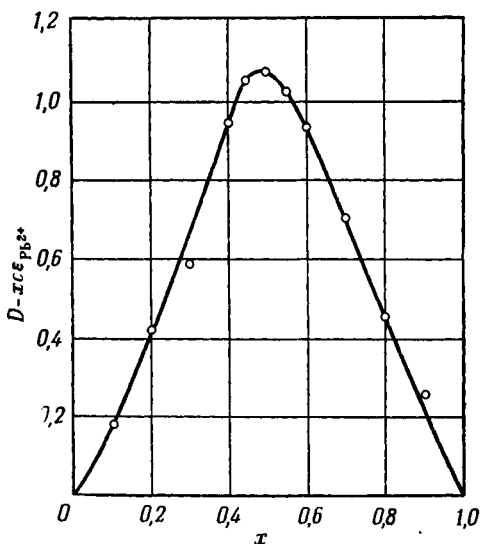


Рис. 14.5. Применение «метода непрерывных изменений» к смесям перхлорат свинца — хлористый калий в 90%-ном этаноле при общей молярности, равной 0,0005.

быть измерена константа диссоциации комплекса, мы воспользуемся результатами работы Гершензона, Смита и Хьюма [35], которые исследовали ион  $PbNO_3^+$ . Максимум полосы поглощения нитрата-иона находится около 3000 Å, но для иона  $PbNO_3^+$  положение максимума в настоящее время точно не установлено. Известно только, что этот ион поглощает свет с длиной волны около 3000 Å. Состав комплекса был найден методом непрерывных изменений. После этого были проведены дополнительные исследования растворов, каждый из которых имел концентрацию 0,05 н. азотнокислого натрия и содержал перхлорат свинца в количестве от 0,1 до 0,6 моль/л, причем полную ионную силу каждого раствора доводили до

двух путем добавления перхлората натрия. Полную ионную силу поддерживали постоянной с той целью, чтобы изменениями коэффициентов активности разных компонентов смесей можно было пренебречь. Эти растворы содержали ионы свинца, ионы  $\text{PbNO}_3^+$  и ионы нитрата, каждый из которых поглощает свет длиной волны  $3000 \text{ \AA}$ , хотя ионы свинца вносят вклад только в нижнюю часть пика при длине волны  $2080 \text{ \AA}$ ,

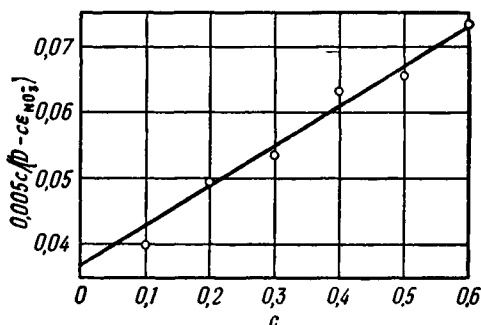


Рис. 14.6. Определение константы диссоциации иона  $\text{PbNO}_3^+$ .

что составляет лишь небольшую поправку. Поэтому для элемента единичной длины оптическая плотность равна

$$D = \epsilon_{\text{NO}_3^-} c_{\text{NO}_3^-} + \epsilon_{\text{PbNO}_3^+} c_{\text{PbNO}_3^+}.$$

Если  $c$  — стехиометрическая концентрация перхлората свинца, концентрации различных ионов можно записать в виде

$$c_{\text{NO}_3^-} + c_{\text{PbNO}_3^+} = 0,05,$$

$$c_{\text{Pb}^{2+}} + c_{\text{PbNO}_3^+} = c \approx c_{\text{Pb}^{2+}},$$

так что

$$D - 0,05\epsilon_{\text{NO}_3^-} = (\epsilon_{\text{PbNO}_3^+} - \epsilon_{\text{NO}_3^-}) c_{\text{PbNO}_3^+}.$$

Согласно закону действующих масс,

$$c_{\text{PbNO}_3^+} = \frac{0,05c}{(c+K)},$$

откуда

$$\frac{0,05c}{D - 0,05\epsilon_{\text{NO}_3^-}} = \frac{K}{\epsilon_{\text{PbNO}_3^+} - \epsilon_{\text{NO}_3^-}} + \frac{c}{\epsilon_{\text{PbNO}_3^+} - \epsilon_{\text{NO}_3^-}}.$$

Если построить график зависимости левой части этого уравнения от стехиометрической концентрации перхлората свинца, то получится прямая линия, имеющая наклон  $(\epsilon_{\text{PbNO}_3^+} - \epsilon_{\text{NO}_3^-})^{-1}$  и пересекающая ось абсцисс при  $K(\epsilon_{\text{PbNO}_3^+} - \epsilon_{\text{NO}_3^-})^{-1}$ . Измеряя  $\epsilon_{\text{NO}_3^-}$  в растворе, не содержащем перхлората свинца, можно определить  $K$  и  $\epsilon_{\text{PbNO}_3^+}$ . На рис. 14.6 изображена прямая, проведенная через точки, вычисленные из результатов Гершензона, Смита и Хюма, которые изучали поглощение света длиной волны 3000 Å. Величина наклона и пересечение с осью абсцисс этой кривой приводят к значению  $K = 0,62$ .

### Изучение ассоциации ионов при помощи опытов по распределению

Изучение распределения электролита между двумя частично смешивающимися жидкостями может дать существенную информацию о состоянии электролита. Однако эти опыты редко выполняют с такой точностью, как другие, рассмотренные нами ранее. Из немногих точно выполненных измерений заслуживает рассмотрения распределение калиевых и натриевых производных гваякола (*o*-метоксифенол) между водой и гваяколом [36]. С первого взгляда может показаться странным, что была выбрана именно эта система. Интерес к ней объясняется тем, что в работе Остерхаута по переносу электролитов в живых клетках в качестве модели равновесия протоплазмы с клеточным соком была использована система гваякол — вода. На основании опытов по измерению электропроводности был сделан вывод, что эти соли, по-видимому, полностью диссоциированы в водных растворах (по крайней мере вплоть до максимальной используемой на практике концентрации 0,14 н.), в то время как при растворении в гваяколе они являются слабыми электролитами и, возможно, образуют ионные пары. Эксперименты по распределению весьма просты. Натриевая или калиевая соль распределяется между двумя фазами при вращении в течение 15 час стеклянной трубки, находящейся в термостате при температуре 25°, в которую помещают 50 мл раствора. Концентрацию определяют титрованием соляной кислотой, причем используют дифференциальный титровальный аппарат со стеклянным электродом. Когда мы говорим о водной фазе или гваяколовой фазе, мы все время имеем в виду соответственно водную фазу,

насыщенную гваяколом, гваяколовую фазу, насыщенную водой. В трех молях гваякола может раствориться один моль воды. Хотя непосредственные измерения и отсутствуют, но из величины диэлектрической постоянной насыщенного водного раствора следует, что один моль гваякола может раствориться приблизительно в двухстах молях воды. Из этих экспериментов можно определить две величины — константу диссоциации соли в гваяколовой фазе и коэффициент распределения. В гваяколовой фазе мы имеем

$$K = \frac{\alpha^2 y^2 c}{1 - \alpha}$$

и для распределения между фазами

$$S_0 = \frac{\alpha y c}{y' c'}$$

где  $c$  и  $c'$  — концентрации в гваяколовой и водной фазах, а  $y$  и  $y'$  — соответствующие коэффициенты активности, которые могут быть вычислены из уравнения Дебая — Хюккеля, если, согласно кристаллографическим данным, принять, что  $a = 7 \text{ \AA}$ .

На опыте измеряется величина  $S = \frac{c}{c'}$ . Нетрудно показать, что

$$\alpha = \frac{S_0}{S} \frac{y'}{y} \quad \text{и} \quad S(1 - \alpha) = \frac{S_0^2}{K} c' y'^2.$$

Построив график зависимости  $S$  от  $c' y'^2$  и экстраполируя эту кривую к  $c' y'^2 = 0$ , можно грубо оценить величину  $S_0$ . После ряда последовательных приближений была найдена величина  $S_0$ , при которой  $S(1 - \alpha)$  линейно зависит от  $c' y'^2$ , причем прямая проходит через начало координат. Наклон этой прямой равен  $S_0^2/K$ . Шедловский и Улих таким способом нашли, что  $K = 5,5 \cdot 10^{-5}$  для калиевой соли и  $K = 3,5 \cdot 10^{-5}$  для натриевой соли.

### Некоторые общие замечания относительно образования ионных пар в водных растворах

Мы отметили два доказательства гипотезы Бьеррума, одно из которых связано с исследованием солей высокого типа валентности, растворенных в среде с высокой диэлектрической постоянной, а другое основано на экспериментах, проводимых в крайне разбавленных растворах с низкой диэлектрической постоянной. Хотя эти примеры очень убедительны, но из них ни в коем случае не следует, что они справедливы

при образовании ионных пар в более простых солях, растворенных в среде с высокой диэлектрической постоянной. Имеются две причины, которые заставляют нас быть очень осторожными. При растворении феррицианида лантана в воде предполагается, что ионы не могут подходить один к другому ближе чем на  $7,2 \text{ \AA}$ ; подходящие же на расстояние от  $7,2$  до  $32,1 \text{ \AA}$  ионы рассматриваются как ионные пары. Не следует забывать, что в этой области имеется большое число молекул воды. Предполагая, что молекулы растворителя занимают такой же объем, как и в чистом растворителе ( $30 \text{ \AA}^3$  на 1 молекулу), получим, что в этой сферической оболочке заключено около пяти тысяч молекул воды. Большое количество молекул растворителя находится вокруг иона и в тех растворах, которыми пользовались в своих работах Фуос и Краус. Например, в растворителе, содержащем  $4,01\%$  воды и  $95,99\%$  диоксана, критическое расстояние Бьеррума значительно больше, чем в воде. Для 1-1-электролита эта величина приблизительно равна  $80 \text{ \AA}$ . Для электролита мы уже видели, что в качестве расстояния «недоступности», ближе которого не могут подходить другие ионы, целесообразно принять величину  $6,4 \text{ \AA}$ , а ионы, находящиеся на расстоянии от  $6,4$  до  $80 \text{ \AA}$ , могут образовывать ионные пары. В этой сферической оболочке содержится около  $17\,000$  молекул растворителя. Из всех ионов, которые попадают в эту оболочку и по крайней мере временно образуют ионные пары, лишь небольшая часть будет подходить очень близко к центральному иону. Вообще говоря, ионы, образующие пару, будут удерживаться электростатическими силами, которые действуют через большое число молекул растворителя, причем это число настолько велико, что растворитель в этой области имеет такие же свойства (в том числе и диэлектрическую постоянную), как в объеме, чем и оправдывается наше рассмотрение. Критическое расстояние для водного раствора 2-2-электролита равно  $14,28 \text{ \AA}$ . В сфере такого радиуса содержится около  $400$  молекул воды, из которых лишь небольшое число прочно связано с катионом. Совершенно иначе обстоит дело в водных растворах 1-1-электролитов, где бьеррумовское критическое расстояние составляет лишь  $3,57 \text{ \AA}$ , и полный объем сферической оболочки, в котором может происходить образование ионных пар, равен лишь  $190 \text{ \AA}^3$ . Поскольку в этом объеме должно находиться два иона, образующие пару, то в нем может поместиться еще не более чем приблизительно четыре молекулы воды. Можно ли оправдать то, что в области, где имеется лишь малое число молекул растворителя, мы пользуемся объемной диэлектрической постоянной,

в особенности если учесть, что эти молекулы должны находиться в состоянии диэлектрического насыщения?

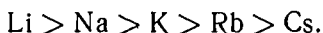
Другое соображение, которое следует рассмотреть, касается природы анионов тех электролитов, в которых может происходить образование ионных пар. Анионы лишь в очень редких случаях имеют простое строение. В качестве примера рассмотрим хлористый таллий. Из измерений электропроводности была вычислена величина константы диссоциации, которая оказалась приблизительно равной 0,3, в то время как из измерений растворимости была получена величина около 0,2. Теория Бьеррума требует, чтобы ионы подходили приблизительно на расстоянии 1 Å, тогда как сумма кристаллографических радиусов равна 3,26 Å. По-видимому, из спектров комбинационного рассеяния и спектров поглощения нельзя сделать окончательного вывода, что хлористый таллий образует молекулу с ковалентной связью, хотя в этом, вероятно, заключается объяснение аномалии, связанной с очень близким подходом ионов. В случае хлористого свинца очень убедительное доказательство ковалентной природы связи в промежуточном ионе  $PbCl^+$  было получено из спектров поглощения в ультрафиолетовой области [37], согласно которым константа диссоциации по порядку величины равна 0,03. Азотнокислый свинец [35] также обнаруживает признаки образования  $PbNO_3^+$ , причем это один из немногих известных примеров, когда ион нитрата образует ковалентную связь. Возвращаясь к хлористому таллию, нам бы хотелось подчеркнуть, что этот «простой» электролит не может быть приведен как убедительный пример в пользу теории Бьеррума. Как указали Бэлл и Джордж, трудно согласовать поведение этой соли, если его объяснять образованием ионных пар, с известными величинами кристаллографических радиусов. Образование же ковалентных связей представляет собой весьма привлекательную, но еще не доказанную возможность.

Во всех остальных случаях образования ионных пар в водных растворах 1-1-электролитов анионы многоатомны: нитраты, хлораты, перхлораты, броматы и анионы  $H_2PO_4^-$ . Благодаря плоской конфигурации нитрат-иона катион может приблизиться к нему в одном направлении на расстояние менее 3,57 Å. Однако очень трудно предположить такое сильное сближение в случае объемного тетраэдрического иона перхлората. Кроме того, во всех случаях, когда ионные пары могут образоваться на столь малых расстояниях, участвуют катионы, которые либо не сольватированы, либо по крайней мере содержат лишь несколько сольватирующих молекул. Сильно

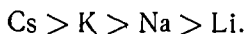
гидратированный ион лития не ассоциирует с анионами; кроме того, перхлораты гидратированных катионов двухвалентных металлов, видимо, представляют собой неассоциированные электролиты (сильно гидратированный ион кальция ведет себя совершенно иначе при образовании  $\text{CaOH}^+$ , где радикал гидроксила, по-видимому, замещает молекулу воды). В общем случае ионные пары образуют те катионы, у которых электростатические силы не насыщены полностью гидратацией и которые поэтому способны поляризовать анионы кислородных кислот. Некоторые водные растворы 1-1-электролитов особенно подвержены такому поляризационному эффекту. Необходимое условие наличия этого эффекта состоит в том, что катион должен быть негидратирован или гидратирован лишь в небольшой степени и что анион должен обладать структурой, допускающей поляризацию. Кроме того, ионы должны иметь возможность подойти на гораздо более близкие расстояния, чем это имеет место в случае гидратированных катионов. Эти условия выполняются в таком большом числе случаев так называемого образования ионных пар, что возникает вопрос, не является ли картина ионных пар слишком упрощенной? По-видимому, в первом приближении они могут быть рассмотрены как ионные пары, однако мы полагаем, что более правильно было бы рассматривать эти случаи как примеры взаимодействия между катионом и диполем, индуцированным в анионе.

### Гипотеза «локализованного» гидролиза

Рассмотрение данных по коэффициентам активности, помещенных в приложении 8.10, показывает, что при данной концентрации эти величины для большинства электролитов щелочных металлов располагаются в следующем порядке:



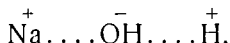
Это относится к хлоридам, бромидам, иодидам, нитратам, хлоратам, перхлоратам и т. д. и находится в согласии с фактом, что гидратация катионов растет от цезия к литию. Однако для гидроокисей щелочных металлов расположение обратное:



Как мы уже указывали в настоящей главе, этот факт нельзя объяснить образованием ионных пар: низкий коэффициент активности, подобный тем, которые встречаются при



образовании ионных пар, был найден для гидроокиси лития, электропроводность которой настолько мала, что ей была приписана константа диссоциации 1,2 [37а], несмотря на то что катион гидратирован и имеет слишком большой размер для возникновения ассоциации ионов. Для объяснения этого факта Робинсоном и Харнедом [38] была выдвинута гипотеза «локализованного гидролиза». Молекулы воды в гидратной оболочке вокруг катиона должны быть сильно поляризованы, причем внешняя обкладка этой оболочки заряжена положительно:



Вполне возможно, что связанный «ион водорода» в состоянии взаимодействовать со сравнительно небольшим ионом, таким, как ион гидроксила, настолько сильно, чтобы образовать кратковременную связь:



Это приводит к образованию своеобразной ионной пары, которая отличается от обычной тем, что между ионами находится молекула воды. Чем меньше катион, тем сильнее он поляризует молекулы растворителя, в результате чего этот эффект должен убывать от лития к цезию. Поскольку такое взаимодействие должно приводить к снижению коэффициентов активности, оно могло бы объяснить, почему гидроокись лития имеет низкий коэффициент активности, а гидроокись цезия — высокий. Таким же путем можно объяснить и результаты, полученные Бэллом и Пру [14], согласно которым каталитическое действие гидроокиси натрия на разложение диацетонового спирта мало по сравнению с действием гидроокиси калия и рубидия. Каталитическое действие еще меньше в случае гидроокиси лития [39].

Такое же явление должно иметь место не только в случае ионов гидроксила, но и в случае любых других анионов, которые могут служить акцепторами протонов. Действительно, обратную последовательность коэффициентов активности  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  можно обнаружить в солях муравьиной кислоты, ацетатах и, возможно, фторидах. Аналогично объясняются [40] осмотические коэффициенты ацетатов магния и бария вплоть до концентраций 1 м, если учесть, что ион магния гидратирован более сильно, а следовательно, в большей степени склонен к такому локализованному гидролизу. При концентрациях выше 1 м осмотический коэффициент бариевой соли меньше, чем магниевой соли, что, по-видимому,

объясняется большей тенденцией ионов бария к образованию ионных пар бьеррумовского типа. Это служит хорошим примером того сложного поведения, с которым мы сталкиваемся в растворах, когда изучаем концентрационную область, отличную от области разбавленных растворов. Обратная последовательность наблюдается и в смесях; коэффициенты активности ионов водорода и ацетата, образующихся при диссоциации уксусной кислоты, меньше в растворе хлористого натрия, чем в растворе хлористого калия, хотя для коэффициента активности соляной кислоты в растворах этих солей отсутствует обратная последовательность. В растворах этих солей также наблюдается обратная последовательность для коэффициентов активности ионов самой воды  $\gamma_{\text{H}^+} + \gamma_{\text{OH}^-}$ . Короче говоря, этот эффект, по-видимому, наблюдается в тех случаях, когда катионы малы и гидратированы, а анион может служить акцептором протонов.

Недавно было высказано [49] мнение, что эту гипотезу можно распространить и на галогениды щелочных металлов, причем эффект оказывается относительно большим для галогенидов лития и пренебрежимо малым для галогенидов цезия. Таким образом, последовательность коэффициентов активности  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ , которая получается для галогенидов рубидия и цезия, можно считать нормальной в отсутствие «локализованного гидролиза», а обратная последовательность для галогенидов лития, натрия и калия может быть приписана такому гидролизу. В этом отношении гидратированные катионы должны быть более эффективными, а для данного катиона степень гидролиза должна быть больше в случае анионов меньшего размера.

### Комплексные ионы

Здесь мы не ставим целью подробное обсуждение проблемы комплексных ионов [41]. Вместо этого ограничимся некоторыми замечаниями, чтобы отметить те трудности, которые возникают при рассмотрении наименее устойчивых комплексных ионов. Это касается галогенидов переходных металлов, и в особенности галогенидов кадмия и цинка, у которых за образованием ионных пар следует дальнейшая ассоциация с образованием нейтральных молекул и отрицательно заряженных анионов вплоть до заполнения координационной оболочки. Обсуждение экспериментов, выполненных методом электродвижущих сил с растворами иодида кадмия, к которым добавляли сульфат кадмия или иодид калия, было дано Бейтсом [42], который получил значения констант устойчиво-

сти  $\text{CdJ}^+$ ,  $\text{CdJ}_2$  и  $\text{CdJ}_3^-$ . Результаты его исследований приведены на рис. 14.7. Вплоть до концентраций около 0,005 м большая часть кадмия присутствует в виде ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , хотя даже при концентрации 0,001 м имеется значительное количество ионов  $\text{CdJ}^+$ . С ростом концентрации доля ионов  $\text{CdJ}^+$  возрастает до максимальной величины (45%), которая достигается при концентрации 0,01 м, после чего доля ионов  $\text{CdJ}^+$  начинает убывать; при этом большую роль начинают играть

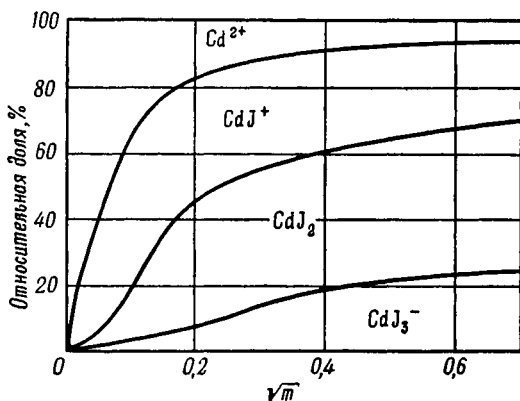
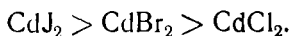


Рис. 14.7. Диаграмма, показывающая относительные доли (%) ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdJ}^+$  и  $\text{CdJ}_3^-$  и молекул  $\text{CdJ}_2$  в растворах иодида кадмия при концентрациях вплоть до 0,5 м.

молекулы иодида кадмия, в состав которых при концентрации 0,5 м входит 46% общего количества кадмия. Комплексные ионы  $\text{CdJ}_3^-$  образуются в значительно меньшей степени, хотя при концентрации 0,5 м они составляют 24%. Возможно, в более концентрированных растворах происходит дальнейшая ассоциация с образованием ионов  $\text{CdJ}_4^{2-}$ . Такое поведение типично для галогенидов цинка и кадмия вообще. Образование комплексных ионов облегчается в последовательности



для солей цинка и в обратной последовательности для солей кадмия:



Такая же последовательность соответствует расположению кривых для коэффициентов активности. Действительно, тенденция иодида цинка к образованию комплексных ионов в противоположность иодиду кадмия настолько мала, что вплоть до концентрации около 0,3 м он ведет себя как типичный неассоциированный электролит. Однако при высоких концентрациях все же образуются комплексные ионы, что подтверждается отрицательным значением числа переноса при концентрации выше 3,5 м (табл. 7.9). Тот факт, что бромид цинка легче образует комплексные ионы, а хлорид цинка даже значительно легче, подтверждается не только расположением кривых для коэффициентов активности, но и тем, что числа переноса становятся отрицательными для бромида цинка при концентрации около 2,8 м, а для хлорида цинка при концентрации 2 м.

Доказательство формул комплексных ионов, образующихся в концентрированных растворах галогенидов цинка, было получено из экспериментов по измерению давления паров [43]. Приготавливали смеси галогенида магния с соответствующим галогенидом цинка с постоянной моляльностью, но при различных отношениях  $Mg:Zn$  и измеряли давление паров. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 14.8. Галогениды магния представляют неассоциированные электролиты,

которые приводят к очень сильному понижению давления пара. Далее, перхлорат цинка и перхлорат магния имеют весьма близкие значения коэффициентов активности, следовательно, гидратированные ионы цинка и магния должны иметь приблизительно одинаковые размеры. Поэтому можно ожидать, что в отсутствие образования комплексных ионов

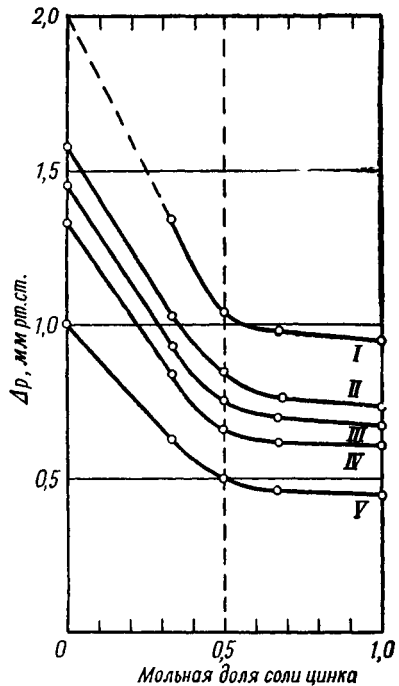


Рис. 14.8. Понижение давления пара смесей галогенидов цинка и магния при постоянной общей моляльности (данные взяты из работы Стокса [43]).

I —  $ZnCl_2 - MgCl_2$ , при  $\mu=7$ ; II —  $ZnI_2 - MgI_2$ , при  $\mu=5$ ; III —  $ZnBr_2 - MgCl_2$ , при  $\mu=5$ ; IV —  $ZnCl_2 - MgCl_2$ , при  $\mu=5$ ; V —  $ZnCl_2 - MgCl_2$ , при  $\mu=4$ .

галогенидом цинка его понижение давления пара будет того же порядка, что и у галогенида магния, и соответственно графики на рис. 14.8 должны были бы изображаться почти горизонтальными прямыми линиями. Вместо этого понижение давления пара резко убывает до тех пор, пока количества ионов цинка и магния не станут одинаковыми, а дальнейшее замещение магния цинком вызывает очень незначительные изменения. Эти результаты могут быть объяснены образованием иона  $ZnX_4^{2-}$ .

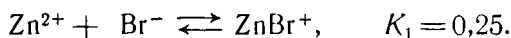
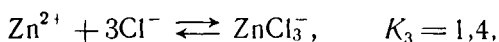
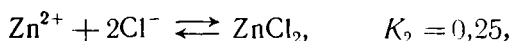
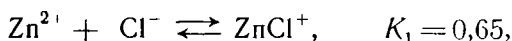
Например, при общей моляльности 4 понижение давления пара для 4 м  $MgCl_2$  обусловлено наличием 4 м  $Mg^{2+}$  и 8 м  $Cl^-$ . Если магний и цинк присутствуют в равных количествах, то эффект обусловлен 2 м  $Mg^{2+}$  и 2 м  $ZnCl_4^{2-}$  и окажется значительно более слабым. И, наконец, при наличии одного хлорида цинка понижение давления пара обусловлено 2 м  $Zn^{2+}$  и 2 м  $ZnCl_4^{2-}$ , поэтому, после того как отношение  $Zn:Mg$  станет больше 1,0, заметных изменений не должно происходить. Согласно рис. 14.8, экспериментальные результаты подтверждают именно такое поведение всех трех галогенидов цинка.

Еще одно доказательство образования иона  $ZnCl_4^{2-}$  было получено в результате рентгенографического исследования [44] комплексной соли  $(NH_4)_3ZnCl_5$  в твердом состоянии, часть узлов кристаллической решетки которой занята ионами  $ZnCl_4^{2-}$ .

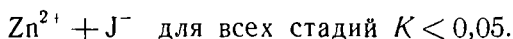
Как показывают спектрофотометрические опыты [45], хлорид меди легко образует ион  $CuCl^+$ , кроме того, было доказано образование молекул  $CuCl_2$  и  $CuCl_3^-$  и даже ионов  $CuCl_4^{2-}$  [46]

Над выяснением состава и устойчивости комплексных ионов в растворе особенно активно работали скандинавские исследователи. Большую ценность представляют работы Бьеррума [47], изучившего аммиачные и этилендиаминовые комплексы большого числа ионов металлов, и Силлена и сотрудников [48], исследовавших комплексы ионов цинка и ртути с анионами. Для экспериментального исследования Силлен применял метод потенциометрического титрования с использованием цепи с жидкостным соединением. При титровании в растворе поддерживали относительно высокую и постоянную полную ионную силу, что обеспечивалось введением большого количества таких электролитов, как перхлорная кислота, перхлорат натрия. Концентрация ионов, взаимодействие которых изучали, например ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cl^-$ , выбирали относительно гораздо более низкими. Таким путем исключались неопреде-

ленные эффекты, связанные с изменением коэффициентов активности ионов при изменении концентрации, и удавалось проследить за изменениями *концентрации* ионов  $Zn^{2+}$  при изменении содержания хлорида в растворе при помощи измерения потенциала электрода из цинковой амальгамы относительно каломельного электрода сравнения. Силлен и Лилиевкист пришли, таким образом, к следующим оценкам констант равновесия в молярной шкале для различных стадий образования комплексов из цинка и ионов галоида при 3 н. концентрации раствора перхлората натрия ( $25^\circ$ ):



(дальнейшие стадии также существуют)



Эта работа подтверждает вывод, что образование комплексов между цинком и ионами галогена должно быть наименьшим для иодида и наибольшим для хлорида, как это было установлено другими методами, рассмотренными выше. Однако не проводились опыты при достаточно высоких концентрациях ионов цинка и галогена, которые могли бы обнаружить стадию  $Zn^{2+} + 4X^- \rightleftharpoons ZnX_4^{2-}$ , на существование которой указывают измерения давления паров смешанных растворов.

Аналогичные исследования, проведенные для ртутных комплексов, показали, что константы равновесия для взаимодействия ртути с ионом галогена имеют гораздо большие значения:

|  | X = Cl            | Br    | J     |
|--|-------------------|-------|-------|
| $Hg^{2+} + X^- \rightleftharpoons HgX^+$ ,       | $\lg K_1 = 6,74$  | 9,05  | 12,87 |
| $Hg^{2+} + 2X^- \rightleftharpoons HgX_2$ ,      | $\lg K_2 = 13,22$ | 17,33 | 23,82 |
| $Hg^{2+} + 3X^- \rightleftharpoons HgX_3^-$ ,    | $\lg K_3 = 14,07$ | 19,74 | 27,60 |
| $Hg^{2+} + 4X^- \rightleftharpoons HgX_4^{2-}$ , | $\lg K_4 = 15,07$ | 21,10 | 29,83 |

Так же как и в случае кадмия, для ртути наиболее устойчивыми комплексами являются иодидные и наименее устойчивыми — хлоридные, хотя все они значительно более устойчивы, чем соответствующие комплексы цинка и кадмия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bjerrum N., K. danske vidensk. Selsk., 7, N9 (1926); «Selected Papers» p. 108, Einar Munksgaard, Copenhagen (1949).
2. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., 55, 1019 (1933).
- 2a. Fuoss R. M., J. Am. chem. Soc., 80, 5059 (1958).
3. Davies C. W., James J. C., Proc. roy. Soc., 195 A, 116 (1948); James J. C., J. chem. Soc., 1094 (1950).
4. Dunsmore H. S., James J. C., J. chem. Soc., 2925 (1951).
5. Kraus C. A., Fuoss R. M., J. Am. chem. Soc., 55, 21 (1933).
- 5a. Jones M. M., Griswold E., J. Am. chem. Soc., 76, 3247 (1954): уксусная кислота; Hnizda V. F., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., 71, 1565 (1949): жидкий аммиак; El-Aggan A. M., Bradley D. C., Wardlaw W., J. chem. Soc., 2092 (1958). этанол; Gover T. A., Sears P. G., J. phys. Chem., 60, 330 (1956): *n*-пропанол; Hibbard B. B., Schmidt F. C., J. Am. chem. Soc., 77, 225 (1955): этилендиамин; Reynolds M. B., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., 70, 1709 (1948): ацетон; Burgess D. S., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., 70, 706 (1948): пиридин.
6. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., 55, 2387 (1933).
- 6a. Hughes E. D., Ingold C. K., Patai S., Pocker Y., J. chem. Soc., 1206 (1957).
7. Batson F. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., 56, 2017 (1934).
8. Fuoss R. M., J. Am. chem. Soc., 56, 1027 (1934).
9. Fuoss R. M., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., 57, 1 (1935).
10. Davies C. W., Trans. Faraday Soc., 23, 351 (1927); Robinson R. A., Davies C. W., J. chem. Soc., 574 (1937).
11. Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., 54, 1411 (1932).
12. Garrett A. B., Vellenga S. J., J. Am. chem. Soc., 67, 225 (1945).
13. Bray W. C., Winninghof W. J., J. Am. chem. Soc., 33, 1663 (1911).
14. Bell R. P., Prue J. E., J. chem. Soc., 362 (1949).
15. Bell R. P., Waind G. M., J. chem. Soc., 1979 (1950).
16. Davies C. W., J. chem. Soc., 2410 (1930).
17. Bell R. P., George J. H. B., Trans. Faraday Soc., 49, 619 (1953).
18. Davies C. W., Hoyle B. E., J. chem. Soc., 233 (1951); Stock D. I., Davies C. W., Trans. Faraday Soc., 44, 856 (1948); Colman-Porter C. A., Monk C. B., J. chem. Soc., 1312 (1952).

19. Deubner A, Heise E, *Ann Phys., Lpz.*, **9**, 213 (1951).
- 20 Jones H W., Monk C. B., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 929 (1952).
21. Clarke H B, Cusworth D. C., Datta S. P., *Biochem. J.*, **58**, 146 (1954).
- 21a Clarke H. B., Datta S. P., *Biochem. J.*, **64**, 604 (1956).
22. Näsänen R. *Acta chem. scand.*, **3**, 179 (1949).
23. Davies W. G., Otter R. J., Prue J. E., *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 103 (1957).
24. Owen B. B., Gurry R. W., *J Am. chem. Soc.*, **60**, 3074 (1938).
25. Brown P. G. M., Prue J. E., *Proc. Roy. Soc.*, **232A**, 320 (1955).
26. Wilson W. S., Thesis, Yale University (1936). Эта диссертация не была опубликована в журналах, однако полное изложение этой работы и статьи Онзагера [27] имеется в книге: Харнед Г. и Оуэн Б., «Физическая химия растворов электролитов», ИЛ, 1952, стр. 101 и далее.
- 27 Onsager L., *J chem. Phys.*, **2**, 599 (1934).
- 28 Gledhill J. A., Patterson A., *J. phys. Chem.*, **56**, 999 (1952); Bailey F. E., Patterson A., *J Am. chem. Soc.*, **74**, 4428 (1952); Berg D., Patterson A., *J. Am. chem. Soc.*, **74**, 4704 (1952); *J. Am. chem. Soc.*, **75**, 1484 (1953).
- 29 Eigen M., *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 25 (1957).
- 30 Jenkins I. L., Monk C. B., *J. Am. chem. Soc.*, **72**, 2695 (1950).
- 31 Davies C. W., *J. chem. Soc.*, 2421 (1930).
- 32 LaMer V. K., Goldman F. H., *J. Am. chem. Soc.*, **51**, 2632 (1931).
33. Denney T. O., Monk C. B., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 992 (1951).
- 34 Job P., *Ann. chim.*, **9**, 113 (1928); Vosburgh W. C., Cooper G. R., *J. Am. chem. Soc.*, **63**, 437 (1941); Foley R. T., Anderson R. C., *J. Am. chem. Soc.*, **71**, 909 (1949).
- 35 Hershenson H. M., Smith M. E., Hume D. N., *J. Am. chem. Soc.*, **75**, 507 (1953).
36. Shedlovsky T., Uhlig H. H., *J. gen. Physiol.*, **17**, 549, 563 (1934).
37. Fromherz H., Lih K. H., *Z. phys. Chem.*, **153A**, 321 (1931); Biggs A I, Panckhurst M. H., Parton H. N., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 802 (1955); Panckhurst M. H., Parton H. N., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 806 (1955); Biggs A. I., Parton H. N., Robinson R. A., *J. Am. chem. Soc.*, **77**, 5844 (1955).
- 37a. Darken L. S., Meier H. F., *J. Am. chem. Soc.*, **64**, 621 (1942).
- 38 Robinson R. A., Harned H. S., *Chem. Rev.*, **28**, 419 (1941).
39. Akerlöf G., *J. Am. chem. Soc.*, **49**, 2955 (1927).
40. Stokes R. H., *J Am. chem. Soc.*, **75**, 3856 (1953).
- 41 См., например, Martell A. E., Galvin M., «Chemistry of the metal chelate compounds», Prentice-Hall, Inc., New York (1952).
- 42 Bates R. G., Vosburgh W. C., *J. Am. chem. Soc.*, **60**, 137 (1938)



- 43 Stokes R H, Trans Faraday Soc, **44**, 137 (1948).
- 44 Klug H P, Alexander L., J Am chem Soc, **66**, 1056 (1944)
45. Brown J. B, Proc. roy Soc, New Zealand, **77**, 19 (1948); Nätäsen R, Acta chem. scand, **4**, 140 (1950), McConnell H., Davidson N., J Am chem Soc, **72**, 3164 (1950).
- 46 Bjerrum J, K danske vidensk. Selsk., **22**, N18 (1946).
47. Bjerrum J., «Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions» P. Haase and Son, Copenhagen (1941); Bjerrum J., Nielsen E. J., Acta chem. scand, **2**, 297 (1948). См. также другие работы, приведенные в списке литературы этой статьи.
48. Sillen L. G., Liljeqvist B, Svensk. kem. Tidskr., **56**, 85 (1944); Sillen L G, Acta chem scand., **3**, 539 (1949). См. также другие работы, приведенные в списке литературы этой статьи.
49. Diamond R M., J. Am chem. Soc., **80**, 4808 (1958).

## ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Исследование химических потенциалов и явлений переноса в растворах одного-единственного электролита весьма существенно, так как оно позволяет подвергнуть предсказания теории количественной проверке. Как было показано в предыдущих главах, в растворе электролита имеется несколько видов взаимодействий, и теория объясняет их лишь частично. В связи с этим не удивительно, что смеси электролитов представляют еще более трудную проблему. Смеси электролитов, однако, играют весьма важную роль; они используются во многих процессах химической промышленности, в огромных количествах содержатся в воде океанов, играют важную роль в физиологических процессах в тканевых жидкостях и принимают участие в поддержании клеточного равновесия. Вероятно также, что и ионообменные смолы можно рассматривать как смеси электролитов. Исследование смесей электролитов началось с изучения проводимости и диффузии, но наиболее детально исследована термодинамика таких смесей.

Начнем с рассмотрения системы соляная кислота — хлорид натрия. Кривая 1 рис. 15.1 характеризует коэффициент активности соляной кислоты в водном растворе при  $25^\circ$  в отсутствие какого-либо другого растворенного вещества. В гл. 9 мы уже видели, что кривая с минимумом при  $\gamma = 0,755$  и  $m = 0,4$  и последующим быстрым увеличением коэффициента активности при высокой концентрации может быть получена в предположении, что средний диаметр ионов равен  $4,47 \text{ \AA}$ , а каждый катион связан в среднем с 8 молекулами воды. Кривая 7 на рис. 15.1 характеризует коэффициент активности одного хлорида натрия, растворенного в воде при  $25^\circ$ ; имеет минимум при  $\gamma = 0,654$  и  $m = 1,2$ ; средний диаметр ионов  $3,97 \text{ \AA}$  и гидратное число 3,5 позволяют представить коэффициент активности вплоть до высоких концентраций. Можно, однако, измерять коэффициент активности соляной кислоты в присутствии хлорида натрия. Для этого необходимо составить

раствор из двух частей кислоты и одной части соли и исследовать изменение коэффициента активности кислоты при изменении общей концентрации. Проведав такие измерения, мы получим кривую, подобную кривой 2 рис. 15.1

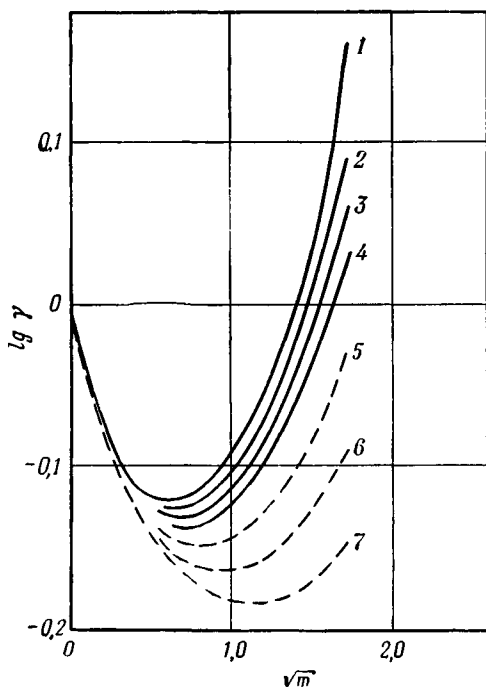


Рис. 15.1. Коэффициенты активности соляной кислоты и хлорида натрия в смешанном растворе

| 1                  | 2                      | 3                      | 4   | 5                       | 6                       | 7                   |
|--------------------|------------------------|------------------------|---|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| $x_{\text{HCl}}=1$ | $x_{\text{HCl}}=0,667$ | $x_{\text{HCl}}=0,333$ | $x_{\text{HCl}}=0$<br>$x_{\text{NaCl}}=0$ | $x_{\text{NaCl}}=0,333$ | $x_{\text{NaCl}}=0,667$ | $x_{\text{NaCl}}=1$ |

( $x_{\text{HCl}} = 0,667$ ). Эта кривая по форме в общем совпадает с кривой, полученной для одной соляной кислоты, однако она располагается несколько ниже. Так, коэффициент активности HCl в 3 м растворе равен 1,316, а коэффициент активности ее смеси 2 м HCl + 1 м NaCl составляет 1,225. Труднее определить в подобных смесях коэффициент активности хлорида натрия, однако это также было сделано. Кривая

6 ( $x_{\text{NaCl}}=0,667$ ) показывает, что при замене части хлорида натрия в растворе соляной кислотой коэффициент активности соли растет. Так, коэффициент активности одного хлорида натрия при концентрации 3 м равен 0,714, а в смеси 2 м NaCl + 1 м HCl он становится равным 0,816. Такое поведение типично для этих смесей. При увеличении доли хлорида натрия коэффициент активности соляной кислоты уменьшается, и кривая для  $x_{\text{HCl}}=0,333$  идет даже ниже, чем для  $x_{\text{HCl}}=0,667$ . Напротив, если постепенно увеличивать в растворе, содержавшем вначале только хлорид натрия, содержание соляной кислоты, то коэффициент активности хлорида натрия увеличивается. Таким образом, кривая 5 ( $x_{\text{NaCl}}=0,333$ ) лежит выше кривой 6 ( $x_{\text{NaCl}}=0,667$ ). Методом экстраполяции можно определить коэффициент активности соляной кислоты, присутствующей в растворе хлорида натрия в крайне низких концентрациях. Аналогично, коэффициент активности хлорида натрия можно определить для предельного случая нулевого содержания соли в растворе соляной кислоты. Прделав это, получим парадоксальный результат: коэффициент активности соляной кислоты в растворе, содержащем фактически только хлорид натрия, почти равен коэффициенту активности хлорида натрия в растворе, содержащем только соляную кислоту. Эти предельные случаи, представляющие большой теоретический интерес, пришлось изобразить на рис. 15.1 одной кривой 4 ( $x_{\text{HCl}}=0$ ,  $x_{\text{NaCl}}=0$ ), так как, чтобы изобразить имеющееся между ними различие, потребовалось бы значительно увеличить масштаб.

Обозначим  $\gamma_{B(0)}$  коэффициент активности электролита  $B$  в растворе, содержащем только этот электролит, и  $\gamma_{(0)B}$  коэффициент активности того же электролита  $B$  в предельном случае, когда он полностью заменен электролитом  $C$ . (В специальной литературе эти величины обозначают  $\gamma_{1(0)}$  и  $\gamma_{(0)1}$ ; мы изменили эти обозначения, поскольку символ  $\gamma_1$  используется для обозначения коэффициента активности иона 1.) Таким образом, кривая 4 на рис. 15.1 соответствует  $\gamma_{(0)\text{HCl}}$  и  $\gamma_{(0)\text{NaCl}}$ , а кривые 1 и 7 представляют  $\gamma_{\text{HCl}(0)}$  и  $\gamma_{\text{NaCl}(0)}$  соответственно. Из следующей таблицы видно, насколько близки значения  $\gamma_{(0)\text{HCl}}$  и  $\gamma_{(0)\text{NaCl}}$ :

| $m$ | $\gamma_{\text{HCl}(0)}$ | $\gamma_{(0)\text{HCl}}$ | $\gamma_{(0)\text{NaCl}}$ | $\gamma_{\text{NaCl}(0)}$ | $\gamma_{\text{cp}} = \sqrt{[\gamma_{\text{HCl}(0)}\gamma_{\text{NaCl}(0)}]}$ |
|-----|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---|
| 0,5 | 0,757                    | 0,726                    | 0,727                     | 0,681                     | 0,718   |
| 1,0 | 0,809                    | 0,752                    | 0,751                     | 0,657                     | 0,729   |
| 2,0 | 1,009                    | 0,875                    | 0,873                     | 0,668                     | 0,821   |
| 3,0 | 1,316                    | 1,063                    | 1,066                     | 0,714                     | 0,969   |

Из таблицы видно также, что эти значения сильно отличаются как от коэффициента активности кислоты, так и от коэффициента активности соли в тех случаях, когда последние представляют единственный электролит в растворе. Более того, последний столбец, в котором приведены средние из  $\gamma_{\text{HCl}(0)}$  и  $\gamma_{\text{NaCl}(0)}$

$$\lg \gamma_{\text{cp}} = \frac{1}{2} [\lg \gamma_{\text{HCl}(0)} + \lg \gamma_{\text{NaCl}(0)}],$$

показывает, что  $\gamma_{0(\text{HCl})}$  и  $\gamma_{0(\text{NaCl})}$  ближе к  $\gamma_{\text{HCl}(0)}$ , чем к  $\gamma_{\text{NaCl}(0)}$ .

Это описание системы соляная кислота — хлорид натрия типично для растворов смесей электролитов, за исключением того, что в других случаях значения  $\gamma_{(0)\text{B}}$  и  $\gamma_{(0)\text{C}}$  не столь близки. Так, в системе соляная кислота — хлорид калия с общей концентрацией 3 м,  $\gamma_{(0)\text{HCl}} = 0,858$  и  $\gamma_{(0)\text{KCl}} = 0,845$ , а в системе соляная кислота — хлорид цезия той же концентрации  $\gamma_{(0)\text{HCl}} = 0,669$ , а  $\gamma_{(0)\text{CsCl}} = 0,634$ .

Прежде чем приступить к изучению существующих методов измерения этих коэффициентов активности, рассмотрим некоторые теоретические положения, которые подразумеваются в теории Дебая — Хюккеля. Для чрезвычайно разбавленных водных растворов, в которых влияние конечных размеров ионов ничтожно, применим предельный закон (9.10). Следовательно, различие между  $\gamma_{(0)\text{B}}$  и  $\gamma_{(0)\text{C}}$  для смеси электролитов, обладающих теми же валентностями и той же общей молярностью, может обуславливаться только разницей в ионных силах, которые измеряются либо в молярной, либо в моляльной шкале; в столь разбавленных растворах это различие должно быть ничтожно. К менее разбавленным растворам должно быть применимо уравнение (9.7), однако следует соблюдать осторожность в выборе значения, приписываемого  $a$ . Рассмотрим в качестве примера смесь соляной кислоты и хлорида натрия с молярным отношением  $x : (1 - x)$ . Хотелось бы предположить, что коэффициент активности  $\gamma_{\text{HCl}}$  можно изобразить в виде суммы двух членов, один из которых соответствует ионам водорода с  $a_{\text{H-Cl}}$ , зависящим главным образом от размеров ионов водорода и хлора, так как противоположно заряженные ионы сталкиваются чаще. Другой параметр, относящийся к иону хлора, должен быть сложнее, поскольку необходимо учесть взаимодействия иона хлора с каждым из катионов, что может быть записано в виде  $[x a_{\text{H-Cl}} + (1-x) a_{\text{Na-Cl}}]$ . Эта величина может быть использована также для определения вклада иона хлора в  $\gamma_{\text{NaCl}}$ , од-

нако при этом мы должны знать величину  $a_{Na-Cl}$ , позволяющую учитывать вклад иона натрия. При любых допущениях такого рода необходимо помнить простейшее следствие из того, что химический потенциал является частной производной полной свободной энергии по концентрации; так, для смеси двух 1-1-электролитов [1] справедливо соотношение (стр. 509)

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial m_C}\right)_{m_B} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial m_B}\right)_{m_C}. \quad (15.1)$$

Трудно одновременно удовлетворить этому уравнению и уравнению (9.7), если только параметр  $a$  для каждого из электролитов смеси не является почти одинаковым. Допустимы только такие различия в параметре  $a$  каждого компонента, которые обусловлены тем, что в (9.7) концентрации выражены в объемных единицах, а в (15.1) — в моляльных. Однако, вызванные этим отклонения  $a$  невелики. Обобщенное уравнение (9.11) позволяет нам более произвольно изменять  $a$ , однако некоторые ограничения для значений  $a$  и  $b$  при этом все еще сохраняются.

### Теория смесей электролитов Гуггенгейма

Исходя из уравнения (9.13), в котором параметр  $a$  принимался одинаковым для всех электролитов, а специфические межионные взаимодействия учитывались при помощи члена, линейного по концентрации, Гуггенгейм [2] построил теорию растворов смесей электролитов, согласующуюся с уравнением (15.1). Согласно Брэнстеду [3], принцип специфического взаимодействия ионов заключается в следующем: «в разбавленном солевом растворе с постоянной общей концентрацией ионы подвергаются равномерному воздействию ионов того же знака; специфические эффекты проявляются во взаимодействиях противоположно заряженных ионов». Исходя из этого положения, Гуггенгейм вводит коэффициенты специфического взаимодействия в коэффициент активности электролита  $B$  в присутствии другого электролита  $C$ :

$$\ln \gamma_B = -\frac{\alpha \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + [2xb_{M^+X^-} + (b_{N^+X^-} + b_{M^+Y^-})(1-x)]m.$$

В этом уравнении  $M^+$  и  $X^-$  представляют ионы  $B$ ,  $N^+$  и  $Y^-$  — ионы  $C$ ; для простоты мы рассматриваем 1-1-электролиты в водном растворе при 25°, общей моляльности  $m$ . Тогда  $xm$  и  $(1-x)m$  — моляльности  $B$  и  $C$  соответственно. Мы несколько

отклоняемся от метода Гуггенгейма, выражая коэффициенты активности и концентрации в моляльных единицах. Нужно отметить, что в этом уравнении отсутствует член  $b$ , описывающий взаимодействие ионов одного знака; это согласуется с принципом Брэнстеда. Для электролита  $C$  имеем

$$\ln \gamma_C = -\frac{\alpha \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + [2(1-x)b_{N+Y^-} + x(b_{N+X^-} + b_{M+Y^-})]m.$$

Легко показать, что эти два уравнения, определяющие коэффициенты активности  $\gamma_B$  и  $\gamma_C$ , согласуются с уравнением (15.1). Более того, первый член в правой части этих уравнений не меняется с изменением  $x$ , так что мы будем обозначать  $\gamma'$  и  $\varphi'$  составляющие, обусловленные вторым членом. При  $x = 0$  получаем

$$\ln \gamma'_{(0)B} = (b_{M+Y^-} + b_{N+X^-})m, \quad \ln \gamma'_{(0)C} = 2b_{N+Y^-}m.$$

При  $x = 1$  имеем

$$\ln \gamma'_{B(0)} = 2b_{M+X^-}m, \quad \ln \gamma'_{(0)C} = [b_{N+X^-} + b_{M+Y^-}]m$$

Таким образом,

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_{(0)B} + [\ln \gamma_{B(0)} - \ln \gamma_{(0)B}]x$$

и аналогично для  $C$

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_{(0)C} + [\ln \gamma_{C(0)} - \ln \gamma_{(0)C}](1-x).$$

Следовательно, логарифм коэффициента активности любого компонента смеси при постоянной общей моляльности является линейной функцией состава. Далее,

$$\ln \gamma_{(0)B} = \ln \gamma_{(0)C}.$$

Эти уравнения можно преобразовать и записать в виде

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_{(0)B} + (2b_{M+X^-} - b_{N+X^-} - b_{M+Y^-})xm,$$

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_{(0)C} + (2b_{N+Y^-} - b_{N+X^-} - b_{M+Y^-})(1-x)m.$$

Отсюда следует, что  $\lg \gamma_B$  и  $\lg \gamma_C$  в зависимости от  $x$  изображаются прямыми линиями, наклон которых, вообще говоря, различен. Только в том случае, когда два электролита обладают общим анионом или катионом,  $M^+ = N^+$  или  $X^- = Y^-$ , наклоны кривых одинаковы по величине и противоположны по знаку. Используя уравнение Гиббса — Дюгема, можно также показать, что

$$\varphi' = m \{b_{M+X^-}x^2 + (b_{N+X^-} + b_{M+Y^-})x(1-x) + b_{N+Y^-}(1-x)^2\}.$$

Таким образом,  $\varphi$ , вообще говоря, не является линейной функцией состава; если же, однако, два электролита имеют общий ион, т. е.  $X^- = Y^-$ , то выражение для  $\varphi$  принимает вид

$$\varphi' = m \{b_{M+X} - x + b_{N+X} - (1 - x)\}$$

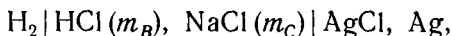
или

$$\varphi = \varphi_C + (\varphi_B - \varphi_C) x$$

и осмотический коэффициент представляет собой линейную функцию состава.

### Экспериментальные методы измерения коэффициентов активности электролитов в смешанных растворах

Один чрезвычайно точный метод основан на использовании ячейки типа



потенциал которой определяется выражением

$$E = E^0 - k \lg \gamma_{HCl}^2 m_B (m_B + m_C).$$

Так как  $E^0$  известно из измерений в ячейках, содержащих только соляную кислоту, потенциал этой ячейки определяет коэффициент активности соляной кислоты в присутствии хлорида натрия. Метод может быть использован для любого электролита при условии, что мы располагаем электродами, обратимыми по отношению к каждому из ионов электролита. Одно из наиболее ранних исследований с применением этого метода было выполнено Гюнтельбергом [4] для растворов соляной кислоты и хлоридов лития, натрия, калия и цезия; концентрации веществ менялись таким образом, чтобы общая моляльность раствора оставалась равной 0,1 м. Эта работа является образцом экспериментального мастерства и точности.

Большая часть работ с такими ячейками сделана либо 1) при условии  $m_B = \text{const}$  и изменяющемся  $m_C$ , либо 2) при изменяющихся  $m_B$  и  $m_C$ , но с сохранением постоянства их суммы ( $m_B + m_C$ ). Весьма обстоятельные измерения в рамках этих условий были выполнены йельской школой. На некоторые из этих работ мы уже ссылались (гл. 12) при описании способов определения константы диссоциации воды. Таким путем были изучены растворы соляная кислота + хлорид щелочного металла и хлорид щелочного металла + гидроксид



щелочного металла (а также соответствующие цепи с бромиды). Измерения были проведены также для серной кислоты в растворе сульфата лития, натрия и калия [5].

### Системы при постоянной полной моляльности

Если провести вертикальную линию, соответствующую любой полной моляльности, пересекающую четыре верхние кривые, изображенные на рис. 15.1, мы получим четыре значения коэффициента активности соляной кислоты в присутствии хлорида натрия. Эти значения соответствуют различным моляльностям обоих растворенных веществ при условии сохранения полной моляльности. Измерения, проводимые при постоянной полной моляльности, дают более подробную информацию о величине  $\gamma_{\text{HCl}}$ , так как она изменяется от  $\gamma_{\text{HCl}(0)}$  в растворе, содержащем только кислоту, до предельной величины  $\gamma_{(0)\text{HCl}}$  в растворе, содержащем только соль. О работе Гюнтельберга упоминалось ранее. Многочисленные измерения при условии постоянства полной моляльности были проделаны Харнедом и сотрудниками. В результате этих измерений было сформулировано так называемое правило Харнеда: логарифм коэффициента активности одного электролита в смеси с постоянной полной моляльностью линейно зависит от моляльности другого компонента, или

$$\lg \gamma_B = \lg \gamma_{B(0)} - \alpha_B m_C. \quad (15.2)$$

Когда  $m_C = m =$  полной моляльности,

$$\lg \gamma_{(0)B} = \lg \gamma_{B(0)} - \alpha_B m \quad (15.3)$$

так что

$$\lg \gamma_B = \lg \gamma_{(0)B} + \alpha_B m_B. \quad (15.4)$$

Для другого компонента

$$\lg \gamma_C = \lg \gamma_{C(0)} - \alpha_C m_B = \lg \gamma_{(0)C} + \alpha_C m_C, \quad (15.5)$$

где  $\alpha_B$  и  $\alpha_C$  — функции полной моляльности  $m$ , не зависящие от индивидуальных моляльностей  $m_B$  и  $m_C$ . Эти уравнения содержатся также в теории Гуггенгейма. Однако было обнаружено, что они справедливы в более широкой области концентраций, чем можно было ожидать, и, как будет показано ниже, при более высоких концентрациях поведение осмотического коэффициента не столь просто, как предсказываемое для более разбавленных растворов уравнением Гуггенгейма.

Чтобы проиллюстрировать эти уравнения, сошлемся на одну недавнюю работу [6] по этому вопросу, в которой измерялся коэффициент активности соляной кислоты в присутствии хлорида калия при общей моляльности раствора  $m = 2$  при помощи ячейки



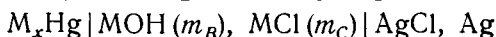
В следующей таблице наблюдаемые значения  $\gamma_{HCl}$  сравниваются с полученными из уравнения

$$\lg \gamma_{HCl} = 0,00358 - 0,0580 m_{KCl}$$

| $m_{HCl}$       | 0,1    | 0,5    | 1,0    | 2,0   |
|-----------------|--------|--------|--------|-------|
| $\gamma_{набл}$ | 0,7838 | 0,8243 | 0,8822 | 1,008 |
| $\gamma_{выч}$  | 0,7823 | 0,8252 | 0,8822 | 1,008 |

Разброс данных лежит в пределах ошибок измерений. Правило Харнеда было подтверждено также для хлорида калия, взятого в качестве добавляемой соли, при полной моляльности от  $m = 0,1$  до  $m = 3$ , для хлорида натрия при  $m = 0,1$ ; 1 и 3 и для хлорида лития при этих же полных моляльностях. Хокинс [7] показал, что правило справедливо для системы соляная кислота — хлорид калия при  $m = 4$  и  $m = 5$  и для систем соляная кислота — хлорид лития и соляная кислота — хлорид натрия вплоть до концентраций 6 м (хотя система соляная кислота — хлорид лития характеризуется удивительным свойством, которое проявляется в том, что коэффициент  $\alpha$  для соляной кислоты принимает отрицательное значение, это означает, что коэффициент активности кислоты при добавлении хлорида лития растет). Правило справедливо для систем  $HCl-NaClO_4$  [8],  $HCl-HClO_4$  [9],  $HCl-Na_2SO_6$  [9],  $HCl-BaCl_2$  [10],  $HCl-AlCl_3$  [11] и  $HCl-CeCl_3$  [12] при условии, что постоянной поддерживается полная ионная сила.

К немногочисленным известным исключениям [13] из этого правила относятся смеси электролитов  $NaOH-NaCl$  и  $KOH-KCl$  при высоких концентрациях, хотя максимальная ошибка в коэффициенте активности при использовании уравнения (15.2) составляет только 3,9%. Харнед и Кук [14] сумели измерить коэффициенты активности гидроокиси и хлорида в отдельности при помощи цепей



с

$$M = K, (m_B + m_C) = 1,0$$

и

$$M = Na, (m_B + m_C) = 0,5 \text{ и } 1,0.$$

Было показано, что в этих случаях необходимо пользоваться уравнениями

$$\lg \gamma_B = \lg \gamma_{B(0)} - \alpha_B m_C - \beta_B m_C^2, \quad (15.6)$$

$$\lg \gamma_C = \lg \gamma_{C(0)} - \alpha_C m_B - \beta_C m_B^2. \quad (15.7)$$

Еще одним примером неприменимости уравнения (15.2) служит смесь солей  $\text{CaCl}_2\text{—ZnCl}_2$ , в которой происходит образование комплексного иона [15]. За исключением смесей гидроксид — хлорид, всегда измерялась активность только одного из электролитов; как будет показано позже, даже если правило Харнеда выполняется для одного электролита, оно не обязательно должно выполняться для другого электролита в смеси.

### Измерения давления пара смесей электролитов

Давление пара раствора нелетучих веществ  $B$  и  $C$  с некоторой полной моляльностью и некоторыми значениями  $m_B$  и  $m_C$  может быть измерено изопиестическим методом. Первыми такие измерения со смесью хлоридов калия и лития проделали Оуэн и Кук [16].

Уравнения (15.2) и (15.6) являются частными случаями общего разложения  $\lg \gamma_B$  в ряд по степеням  $m_C$ . Однако до сих пор не было случая, где бы понадобился еще один член, кроме квадратичного по  $m_C$ , для описания изменений  $\lg \gamma_B$ . Следовательно, мы можем пользоваться уравнением (15.6), обладающим достаточной общностью, для практических целей. Положим  $m_B = xm$  и  $m_C = (1-x)m$ , где  $m$  — полная моляльность, которая сохраняется постоянной. Тогда из уравнения Гиббса — Дюгема для водного раствора двух 1-1 электролитов получим

$$\begin{aligned} -55,51 d \lg a_w &= 2m_B d \lg m_B \gamma_B + 2m_C d \lg m_C \gamma_C = \\ &= 2xmd \lg \gamma_B + 2(1-x)md \lg \gamma_C = \\ &= 2xm [\alpha_B m + 2\beta_B (1-x)m^2] dx - 2(1-x)m [\alpha_C m + 2\beta_C xm^2] dx = \\ &= m^2 \{4x^2m(\beta_C - \beta_B) + 2[(\alpha_B + \alpha_C) - 2m(\beta_C - \beta_B)]x - 2\alpha_C\} dx. \end{aligned}$$

Интегрируя от  $x=0$  и принимая  $\lg a_w = \lg a_{w(C)}$ , получим для раствора, содержащего только электролит  $C$  при моляльности  $m$ , выражение

$$\begin{aligned} -\frac{55,51}{x^2} \lg \frac{a_w(x)}{a_w(C)} &= \frac{4}{3} x^2 m (\beta_C - \beta_B) + \\ &+ x [(\alpha_B + \alpha_C) - 2m(\beta_C - \beta_B)] - 2\alpha_C; \quad (15.8) \end{aligned}$$

через  $a_w(x)$  обозначена активность воды в растворе  $B$  и  $C$  с молярностями  $xm$  и  $(1-x)m$  соответственно. В левой части уравнения содержатся только величины, получаемые из опыта; это выражение должно быть квадратичной функцией состава  $x$ . Если  $\beta_B = \beta_C$ , то

$$-\frac{55,51}{xm^2} \lg \frac{a_w(x)}{a_w(C)} = x(\alpha_B + \alpha_C) - 2\alpha_C = 0,8686 \frac{\varphi - \varphi_C}{xm}, \quad (15.9)$$

где  $\varphi$  — осмотический коэффициент смешанного раствора,  $\varphi_C$  — осмотический коэффициент раствора, содержащего только электролит  $C$  в концентрации  $m$ . Отложив значение

$$-\left[ \frac{55,51}{xm^2} \lg \frac{a_w(x)}{a_w(C)} \right],$$

в зависимости от  $x$  мы должны получить прямую с наклоном  $(\alpha_B + \alpha_C)$ , которая пересекает ось абсцисс в точке  $-2\alpha_C$ .

Если  $x = 1$ ,  $\lg a_w(x) = \lg a_w(B)$ ,  $\varphi = \varphi_B$  и

$$-\frac{55,51}{m^2} \lg \frac{a_w(B)}{a_w(C)} = \alpha_B - \alpha_C = 0,8686 \frac{\varphi_B - \varphi_C}{m}, \quad (15.10)$$

то мы приходим к соотношению между  $\alpha_B$  и  $\alpha_C$ , которое справедливо при условии, что выполняется правило Харнеда для обоих электролитов.

Прежде чем перейти к сравнению уравнений (15.8) и (15.9) с опытом, необходимо рассмотреть некоторые ограничения, налагаемые на свойства коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ .

### Связь между коэффициентами $\alpha$ и $\beta$

Уравнение (15.1) является следствием определения химического потенциала как частной производной полной свободной энергии по концентрации. Это налагает на коэффициенты уравнений (15.6) и (15.7) некоторые ограничения. Чтобы пояснить это, приведем формулы для случая 1-1-электролитов

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \lg \gamma_B}{\partial m_C} \right)_{m_B} &= \left( \frac{\partial \lg \gamma_{B(0)}}{\partial m_C} \right)_{m_B} - \alpha_B - m_C \left( \frac{\partial \alpha_B}{\partial m_C} \right)_{m_B} - \\ &\quad - 2m_C \beta_B - m_C^2 \left( \frac{\partial \beta_B}{\partial m_C} \right)_{m_B}, \\ \left( \frac{\partial \lg \gamma_C}{\partial m_B} \right)_{m_C} &= \left( \frac{\partial \lg \gamma_{C(0)}}{\partial m_B} \right)_{m_C} - \alpha_C - m_B \left( \frac{\partial \alpha_C}{\partial m_B} \right)_{m_C} - \\ &\quad - 2m_B \beta_C - m_B^2 \left( \frac{\partial \beta_C}{\partial m_B} \right)_{m_C}. \end{aligned}$$

Ни одна из величин  $\gamma_{B(0)}$ ,  $\gamma_{C(0)}$ ,  $\alpha_B$ ,  $\alpha_C$ ,  $\beta_B$ ,  $\beta_C$  не зависит от  $x$ :

$$\begin{aligned} \frac{d \lg \gamma_{B(0)}}{dm} - \alpha_B - (1-x)m \frac{d\alpha_B}{dm} - \\ - 2(1-x)m\beta_B - (1-x)^2 m^2 \frac{d\beta_B}{dm} = \\ = \frac{d \lg \gamma_{C(0)}}{dm} - \alpha_C - xm \frac{d\alpha_C}{dm} - 2xm\beta_C - x^2 m^2 \frac{d\beta_C}{dm}. \end{aligned}$$

Поскольку это должно быть справедливо для всех значений  $x$ , получаем

$$\begin{aligned} xm \frac{d\alpha_B}{dm} + 2xm\beta_B + x(2-x)m^2 \frac{d\beta_B}{dm} = \\ = -xm \frac{d\alpha_C}{dm} - 2xm\beta_C - x^2 m^2 \frac{d\beta_C}{dm}. \end{aligned}$$

Во всех исследованных случаях было обнаружено, что члены  $\beta_B$  и  $\beta_C$ , если даже они необходимы для описания опытных данных, чрезвычайно малы и, кроме того, их изменения в зависимости от  $m$  невозможно обнаружить на опыте. Ограничиваясь экспериментально достижимой в настоящее время точностью, можно написать

$$\frac{d\alpha_B}{dm} + 2\beta_B = -\frac{d\alpha_C}{dm} - 2\beta_C$$

или

$$(\alpha_B + \alpha_C) = \text{const} - 2m(\beta_B + \beta_C), \quad (15.11)$$

и в еще более простом случае, когда  $\beta_B = \beta_C = 0$ ,

$$(\alpha_B + \alpha_C) = \text{const}, \text{ не зависящая от } m.$$

Этот результат был получен Глюкауфом, Мак-Кеем и Матийсоном [17].

Если применить правило Харнеда к электролиту  $B$  с  $\beta_B = 0$ , то получим

$$\left[ \frac{d}{dm} (\alpha_C m_B + \beta_C m_B^2) \right]_{m_C} = \frac{d}{dm} \lg \frac{\gamma_{C(0)}}{\gamma_{B(0)}} + \alpha_B + m_C \frac{d\alpha_B}{dm}. \quad (15.12)$$

Если проинтегрировать это уравнение по  $m$  в пределах  $m = m_C$  и  $m = m$  при  $m_C = \text{const}$ , получим

$$(\alpha_C + \beta_C m_B) m_B = \left[ \lg \frac{\gamma_{C(0)}}{\gamma_{B(0)}} \right]_{m_C}^m + m_C [\alpha_C]_{m_C}^m + \int_{m_C}^m \alpha_B dm. \quad (15.13)$$

При  $m_B \rightarrow m$ ,  $m_C \rightarrow 0$  и из (15.13) следует

$$(\alpha_C + \beta_C m) m = \lg \frac{\gamma_{C(0)}}{\gamma_{B(0)}} + \int_0^m \alpha_B dm,$$

где  $\gamma_{C(0)}$  и  $\gamma_{B(0)}$  взяты при концентрации  $m$ . При  $m_C \rightarrow m$ ,  $m_B \rightarrow 0$  и из (15.12) получаем

$$\alpha_C = \frac{d}{dm} \lg \frac{\gamma_{C(0)}}{\gamma_{B(0)}} + \alpha_B + m \frac{d\alpha_B}{dm}.$$

Три последние формулы полезны для расчета  $\alpha_C$  и  $\beta_C$  для электролита  $C$  в случае, когда известно, что правило Харнеда применимо к другому электролиту. Аналогичные уравнения были выведены Мак-Кеем [18]. В качестве иллюстрации мы приведем данные Харнеда и Ганси [6] для смесей  $B = \text{HCl}$  и  $C = \text{KCl}$  при  $m = 2$ . При  $m_C = 0,5; 1,0$  и  $1,5$  три члена в правой части уравнения (15.12) имеют следующие значения:

| $m_C$ | 1-й член | 2-й член | 3-й член | $\alpha_C + \beta_C m_B$ | $\gamma_C(1)$ | $\gamma_B(2)$ |
|-------|----------|----------|----------|--------------------------|---------------|---------------|
| 0,5   | 0,1788   | 0,0020   | 0,0842   | -0,0617                  | 0,7098        | 0,7092        |
| 1,0   | 0,1187   | 0,0027   | 0,0568   | -0,0592                  | 0,6608        | 0,6569        |
| 1,5   | 0,0592   | 0,0020   | 0,0288   | -0,0568                  | 0,6154        | 0,6132        |

Отсюда следует, что  $\alpha_C = -0,0543$  и  $\beta_C = 0,0050$ . В двух последних столбцах приводятся значения  $\gamma_C(1)$ , рассчитанные по этим значениям  $\alpha_C$  и  $\beta_C$ , и значения  $\gamma_C(2)$ , вычисленные в предположении, что правило Харнеда выполняется для  $C$  с  $\alpha_C = -0,0619$  из уравнения (15.10). Различие мало, но достаточно для того, чтобы указать на необходимость учета члена  $\beta_C$ .

### Другой метод использования измерений давления пара

Исходя из уравнения (15.1) Мак-Кей и Перринг [19] получили ряд соотношений, одно из которых, полезное для обработки результатов изопиестических измерений, имеет вид

$$0,002 W_A \left( \frac{\partial \ln \gamma_C m}{\partial \ln a_A} \right)_{m_B/m_C} = - \frac{1}{m^2} \left( \frac{\partial m}{\partial \ln x} \right)_{\alpha_A} - \frac{1}{m}.$$

В этом уравнении, применимо к 1-1-электролитам, левая часть описывает изменение активности электролита  $C$  при повышении активности растворителя, т. е. при таком изменении полной моляльности, при котором  $x$  остается постоянным. В правой части содержится член, характеризующий изменение полной моляльности, которое необходимо производить, для

того чтобы активность растворителя оставалась постоянной, когда отношения моляльностей двух электролитов изменяются; он связан, таким образом, с условиями, определяющими сохранение изопиестичности в серии растворов. Это уравнение можно проинтегрировать при постоянном  $x$

$$0,002W_A \ln \gamma_C m = - \int \left[ \frac{1}{m^2} \left( \frac{\partial m}{\partial \ln x} \right)_{a_A} + \frac{1}{m} \right] d \ln a_A. \quad (15.14)$$

Здесь, конечно, появится постоянная интегрирования, которую можно исключить при граничном условии  $x = 0$ , т. е. в том случае, когда раствор содержит только один электролит  $C$ . Обозначим моляльность и коэффициент активности электролита  $C$  в растворе, не содержащем электролита  $B$ , через  $M$  и  $\Gamma_C$  соответственно; при этом  $a_A$  в этом растворе должно сохранять ту же величину, что и в растворе смеси общей моляльности  $m$ . Тогда, согласно уравнению (15.14), получаем

$$0,002W_A \ln \Gamma_C M = - \int \left[ \frac{1}{M^2} \lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{\partial m}{\partial \ln x} \right)_{a_A} + \frac{1}{M} \right] d \ln a_A.$$

Из уравнения Гиббса—Дюгема следует, что

$$0,002W_A \ln \Gamma_C M = - \int \frac{1}{M} d \ln a_A.$$

Следовательно,

$$0,002W_A \ln \frac{\gamma_C m}{\Gamma_C M} = - \int_{a_A=1}^{a_A} \left[ \frac{1}{m^2} \left( \frac{\partial m}{\partial \ln x} \right)_{a_A} + \frac{1}{m} - \frac{1}{M} \right] d \ln a_A. \quad (15.15)$$

Напомним, что в этом уравнении  $\gamma_C$  — коэффициент активности электролита  $C$  в растворе, содержащем оба электролита с общей моляльностью  $m$  и активностью взятого в отдельности растворителя  $a_A$ ; в отсутствие электролита  $B$  эта активность растворителя относится к раствору электролита  $C$  с моляльностью  $M$  и коэффициентом активности  $\Gamma_C$ ; последняя величина не равна  $\gamma_{C(0)}$ , поскольку  $\gamma_{C(0)}$  представляет собой коэффициент активности электролита  $C$  концентрации  $m$  в отсутствие электролита  $B$ . Интегрирование должно производиться при постоянном значении  $x$ , связанном с  $\gamma_C$  и  $m$ , стоящими в левой части уравнения, подлежащей определению. Таким образом,  $m$ ,  $\left( \frac{\partial m}{\partial \ln x} \right)_{a_A}$  и  $M$  являются функциями от  $x$  и  $a_A$ , но им следует приписать значения, соответствующие определенному значению  $x$  при интегрировании от  $a_A = 1$  до  $a_A$ , характерного для рассматриваемого раствора. Это

уравнение выражено в форме, особенно удобной для обработки результатов изопиестических измерений давления пара, так как величину  $\left(\frac{\partial m}{\partial \ln x}\right)_{a_A}$  можно вычислить как функцию от  $x$  и  $a_A$  при изопиестических измерениях с использованием эксикатора с большим количеством чашек, содержащих растворы электролитов  $B$  и  $C$ .

Может оказаться полезной и другая форма уравнения (15.15):

$$\ln \gamma_C = \ln \Gamma_C + \lg R + \int_0^{m\varphi} \left[ \frac{1}{m^2} \left( \frac{\partial m}{\partial \ln x} \right)_{m\varphi} + \frac{R-1}{M} \right] d(m\varphi),$$

где  $R = M/m$ .

Мы провели несколько изопиестических измерений [20] в системе  $B = \text{NaCl}$ ,  $C = \text{KCl}$ , результаты которых не опубликованы. Приводим некоторые из полученных результатов для  $m = 4$ , рассчитанные по методу Мак-Кея—Перринга:

| $x$             | 0,0    | 0,1    | 0,3    | 0,5    | 0,7    | 0,9    | 1,0    |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $-\lg \gamma_B$ | —      | 0,1919 | 0,1740 | 0,1550 | 0,1349 | 0,1158 | 0,1062 |
| $-\lg \gamma_C$ | 0,2388 | 0,2354 | 0,2276 | 0,2206 | 0,2139 | 0,2089 | —      |
| $\alpha_B$      | —      | 0,0238 | 0,0242 | 0,0244 | 0,0239 | 0,0240 | —      |
| $-\alpha_C$     | —      | 0,0085 | 0,0093 | 0,0091 | 0,0089 | 0,0083 | —      |

В пределах точности опыта  $\alpha_B$  и  $\alpha_C$  являются постоянными, и мы считаем, что к этой системе электролитов применимо правило Харнеда. Важность предложенного Мак-Кеем и Перрингом метода заключается в том, что он позволяет получать  $\alpha_C$  для ряда значений  $x$  при определенном значении  $m$ , причем вовсе не предполагается, что справедливо уравнение (15.5). Таким образом, результаты расчетов, проведенных по методу Мак-Кея—Перринга, могут быть использованы для непосредственной проверки уравнения (15.5) для любой бинарной смеси солей, без всяких предварительных допущений о его справедливости.

### Обсуждение коэффициентов активности смесей электролитов

Мы видели, что имеются все основания считать уравнения типа (15.6) и (15.7) необходимыми для представления ксэф-фициентов активности ряда электролитов в растворах смесей. В некоторых случаях оказываются справедливыми более простые уравнения (15.2) и (15.5), которые служат вполне удовлетворительным приближением в других случаях. Харнед [21] подробно рассмотрел следствия, вытекающие из этих



уравнений; его обсуждение настолько важно, что заслуживает краткого изложения.

1. Наиболее общим случаем, который может быть ограничен условием  $\beta_B = \beta_C = 0$ , является тот, когда  $\alpha_B \neq -\alpha_C$  и  $\gamma_{(0)B} \neq \gamma_{(0)C}$ . Из первого условия с необходимостью вытекает, согласно уравнению (15.9), что осмотический коэффициент является квадратичной функцией от  $x$ . К этому случаю приближается система  $B = \text{HCl}$ ,  $C = \text{CsCl}$ , хотя, возможно, необходим малый член  $\beta_C$ . Проведенные Харнедом и Шуппом [22] измерения э. д. с. в ячейках без переноса приводят к значениям  $\alpha_B = 0,098$  и  $\alpha_C = -0,041$  при концентрации, равной 3 м. Коэффициент активности самой соляной кислоты при 3 м  $\gamma_{B(0)} = 1,316$ , а коэффициент активности хлорида цезия  $\gamma_{C(0)} = 0,478$ . Очевидно, что эти величины сильно различаются. В предельном случае соляной кислоты в растворе, содержащем только 3 м хлорид цезия, коэффициент  $\alpha$  теперь приводит к  $\gamma_{(0)B} = 0,669$  и к соответствующему значению коэффициента активности хлорида цезия в 3 м растворе соляной кислоты  $\gamma_{(0)C} = 0,634$ . Таким образом  $\gamma_{(0)B}$  и  $\gamma_{(0)C}$  различаются значительно, но не так сильно, как  $\gamma_{B(0)}$  и  $\gamma_{C(0)}$ . Неравенство  $\alpha_B$  и  $\alpha_C$  приводит по уравнению (15.9) к  $a_{w(x)} = 0,8908$  при  $x = 0,5$  по сравнению с  $a_{w(x)} = 0,8868$ , которое получилось бы при линейной зависимости  $\lg a_w$  от  $x$ . Эта разница может показаться незначительной; однако осмотический коэффициент 3 м соляной кислоты равен 1,348, а 3 м хлорида цезия — 0,879; если осмотический коэффициент линеен по  $x$ , он должен быть равен 1,114 при  $x = 0,5$ , в то время как наблюдаемое значение составляет 1,070.

Для иллюстрации того, что осмотический коэффициент является далеко не линейной функцией состава, сравним наблюдаемые осмотические коэффициенты систем  $\text{NaCl}—\text{CsCl}$  [23] концентраций 3 м с рассчитанными в предположении, что изменения пропорциональны составу.

| Доля CsCl в смеси       | 0     | 0,1335 | 0,2698 | 0,3689 | 0,4989 | 0,6354 | 0,7978 | 1,0   |
|-------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| $\varphi_{\text{набл}}$ | 1,045 | 1,008  | 0,976  | 0,953  | 0,929  | 0,910  | 0,895  | 0,879 |
| $\varphi_{\text{выч}}$  | —     | 1,023  | 1,000  | 0,984  | 0,963  | 0,940  | 0,913  | —     |

$$\alpha_B = \alpha_{\text{NaCl}} = 0,0429, \quad \alpha_C = \alpha_{\text{CsCl}} = -0,0048.$$

2.  $\alpha_B \neq -\alpha_C$ , но  $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$ . Снова осмотический коэффициент не является линейной функцией от  $x$ , но

$$\lg \frac{\gamma_{B(0)}}{\gamma_{C(0)}} = (\alpha_B - \alpha_C) m.$$

Из уравнений (2.28) и (15.10) вытекает, что

$$\lg \frac{\gamma_{B(0)}}{\gamma_{C(0)}} = 0,8686 (\varphi_B - \varphi_C) = \frac{2}{m} \int_0^m m d \lg \frac{\gamma_{B(0)}}{\gamma_{C(0)}}.$$

Это может выполняться только в том случае, если

$$\lg \frac{\gamma_{B(0)}}{\gamma_{C(0)}} = Km,$$

где  $K$  — независимая от  $m$  постоянная; уравнение это предложено Акерлофом и Томасом [24]. Указанным условиям почти точно удовлетворяет система  $B = \text{HCl}$  и  $C = \text{NaCl}$  [25]. В начале этой главы мы видели, что  $\gamma_{(0)B} = 1,063$  и  $\gamma_{(0)C} = 1,066$  при  $3 m$ , но  $\alpha_B = 0,031$  и  $\alpha_C = -0,058$ . Для того чтобы показать, что правило Акерлофа — Томаса выполняется с большой точностью, приведем численные значения отношений двух коэффициентов активности при различных концентрациях:

| $m$  | 1      | 2      | 3      | 4      |
|--|--------|--------|--------|--------|
| $\gamma_{\text{HCl}(0)}$   | 0,809  | 1,009  | 1,316  | 1,762  |
| $\gamma_{\text{NaCl}(0)}$  | 0,657  | 0,668  | 0,714  | 0,783  |
| $\frac{1}{m} \lg \frac{\gamma_{\text{HCl}(0)}}{\gamma_{\text{NaCl}(0)}}$ | 0,0903 | 0,0896 | 0,0885 | 0,0881 |

3.  $\alpha_B = -\alpha_C$ , но  $\gamma_{(0)B} \neq \gamma_{(0)C}$ . В этих условиях осмотический коэффициент линеен по  $x$ , и из уравнения (15.9) вытекает

$$\varphi_B - \varphi_C = -2,303 m \alpha_C = 2,303 m \alpha_B.$$

Таким образом, для любой пары электролитов, для которой  $\alpha_B = -\alpha_C$ , значения  $\alpha_B$  и  $\alpha_C$  связаны с осмотическими коэффициентами весьма простыми соотношениями. Это условие выполняется редко; система  $B = \text{KCl}$ ,  $C = \text{CsCl}$  [26] приближается по своим свойствам к этому типу; в этом случае  $\alpha_B = 0,011$  и  $\alpha_C = -0,005$  при  $3 m$ . То, что зависимость осмотического коэффициента от состава близка к линейной, иллюстри-

руется приводимым ниже сопоставлением наблюдаемых значений осмотических коэффициентов с рассчитанными в линейном приближении:

| Доля CsCl<br>в смеси    | 0     | 0,1411 | 0,3025 | 0,4007 | 0,6443 | 0,7726 | 1,0   |
|-------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| $\varphi_{\text{набл}}$ | 0,937 | 0,927  | 0,916  | 0,910  | 0,896  | 0,890  | 0,879 |
| $\varphi_{\text{выч}}$  | —     | 0,929  | 0,919  | 0,914  | 0,900  | 0,892  | —     |

Коэффициенты активности 3 м KCl и 3 м CsCl равны 0,569 и 0,478 соответственно. При  $\alpha_B = 0,011$  и  $\alpha_C = 0,005$  расчеты приводят к значениям  $\gamma_{(0)B} = 0,527$  и  $\gamma_{(0)C} = 0,494$ , откуда следует, что  $\gamma_{(0)B}$  и  $\gamma_{(0)C}$  отнюдь не одинаковы.

4.  $\alpha_B = -\alpha_C$  и  $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$ . К этим условиям приближается бинарная смесь солей  $B = \text{LiCl}$  и  $C = \text{NaCl}$  [27]. При  $m = 3$ ,  $\varphi_B = 1,286$  и  $\varphi_C = 1,045$ , так что если  $\alpha_B = -\alpha_C$ , то необходимо, чтобы  $\alpha_B = 0,035$  и  $\alpha_C = -0,035$ . Эти величины были получены из опыта, хотя в уравнениях (15.7) и (15.8) имеются малые члены  $\beta$ , в результате чего этот пример может рассматриваться только как приближение к случаю  $\alpha_B = -\alpha_C$ . Линейность осмотического коэффициента по моляльности иллюстрируется следующим сопоставлением наблюдаемых значений осмотических коэффициентов с коэффициентами, рассчитанными в линейном приближении:

| Доля LiCl<br>в смеси    | 0     | 0,3392 | 0,5167 | 0,6699 | 1,0   |
|-------------------------|-------|--------|--------|--------|-------|
| $\varphi_{\text{набл}}$ | 1,045 | 1,125  | 1,170  | 1,207  | 1,286 |
| $\varphi_{\text{выч}}$  | —     | 1,127  | 1,170  | 1,206  | —     |

Кроме того, коэффициенты активности хлорида лития и хлорида натрия в тех случаях, когда они являются единственными электролитами, равны соответственно 1,156 и 0,714; если

$\alpha_{\text{LiCl}} = -\alpha_{\text{NaCl}} = 0,035$ , то  $\gamma_{(0)\text{LiCl}} = 0,908$ , а  $\gamma_{(0)\text{NaCl}} = 0,909$ .

Если эти уравнения справедливы для ряда значений  $m$ , то отсюда следует, что применимо правило Акерлофа — Томаса. Действительно, опыты показали, что оно должно быть хоро-

шим приближением в широкой области концентраций; это вытекает из следующих цифр:

| $m$   | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\gamma_{\text{LiCl}}$  | 0,774  | 0,921  | 1,156  | 1,510  | 2,02   | 2,72   |
| $\gamma_{\text{NaCl}}$  | 0,657  | 0,668  | 0,714  | 0,783  | 0,874  | 0,986  |
| $\frac{1}{m} \lg \frac{\gamma_{\text{LiCl}}}{\gamma_{\text{NaCl}}}$ | 0,0711 | 0,0698 | 0,0698 | 0,0713 | 0,0728 | 0,0734 |

Подводя итоги, можно сказать, что  $\beta_B = \beta_C = 0$ , но:

1.  $\alpha_B \neq -\alpha_C$ ,  $\gamma_{(0)B} \neq \gamma_{(0)C}$ , осмотический коэффициент квадратичен по  $x$ . Пример: система  $\text{HCl}-\text{CsCl}$ .

2.  $\alpha_B \neq -\alpha_C$ ,  $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$ , осмотический коэффициент квадратичен по  $x$ , выполняется правило Акерлофа — Томаса. Пример: система  $\text{HCl}-\text{NaCl}$ .

3.  $\alpha_B = -\alpha_C$ ,  $\gamma_{(0)B} \neq \gamma_{(0)C}$ , осмотический коэффициент линеен по  $x$ , коэффициенты  $\alpha_B$  и  $\alpha_C$  выражаются через  $(\varphi_B - \varphi_C)$ . Пример: система  $\text{KCl}-\text{CsCl}$ .

4.  $\alpha_B = -\alpha_C$ ,  $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$ , осмотический коэффициент линеен по  $x$ , выполняется правило Акерлофа — Томаса и  $\alpha_B$  и  $\alpha_C$  выражаются через  $(\varphi_B - \varphi_C)$ . Пример: система  $\text{LiCl}-\text{NaCl}$ .

Имеется, однако, несколько пар электролитов, которые строго подчиняются правилу Харнеда. К ним относятся системы:  $B = \text{HCl}$ ,  $C = \text{LiCl}$  (до 3 м [28]);  $B = \text{HCl}$ ,  $C = \text{NaCl}$  [25];  $B = \text{NaCl}$ ,  $C = \text{KCl}$  [20];  $B = \text{NaCl}$ ,  $C = \text{CsCl}$  [23];  $B = \text{KCl}$ ,  $C = \text{KBr}$  [29];  $B = \text{KCl}$ ,  $C = \text{CsCl}$  [26]. Среди систем, не подчиняющихся правилу Харнеда, возможно несколько типов:

1.  $\beta_B = 0$ ,  $\beta_C \neq 0$ . В качестве примера уже приводилась система  $B = \text{HCl}$ ,  $C = \text{KCl}$ . Расчеты Аргерзингера и Мохилнера [30] показывают, что это же справедливо для смесей соляной кислоты с хлоридами бария, стронция, алюминия и цезия.

2.  $\beta_B \approx \beta_C \neq 0$ . Системой такого типа является  $B = \text{LiCl}$ ,  $C = \text{NaCl}$  [27], которую исследовали при помощи измерений давления пара. Для любой полной молярности функция в левой части уравнения (15.8) в зависимости от  $x$  хорошо изображается прямой линией.

Это указывает на то, что  $\beta_B \approx \beta_C$ . Однако наклон этой прямой при различных значениях полной моляльности различен; а именно в первом приближении наклоны были пропорциональны  $m$ :

$$(\alpha_{\text{NaCl}} + \alpha_{\text{LiCl}}) = -0,013 + 0,004m.$$

Из уравнения (15.11) следует, что суммой  $(\beta_B + \beta_C)$  пренебречь нельзя, но эта сумма по порядку величины должна составлять  $-0,002$ . Поскольку  $\beta_B \approx \beta_C$ , каждое из слагаемых должно быть приблизительно равно  $-0,001$ . Малые значения  $\beta_B$  и  $\beta_C$  обнаружены также для систем  $\text{KCl} - \text{LiCl}$  и  $\text{LiCl} - \text{LiNO}_3$ .

3.  $\beta_B \neq \beta_C \neq 0$ . Примером [26] служит сложная система  $\text{CsCl} - \text{LiCl}$ , также исследованная посредством определения давления пара. Ни при одном из значений полной моляльности в пределах между  $m = 0,5$  и  $m = 6$  левая часть уравнения (15.8), построенная как функция  $x$ , не является прямой линией. Таким образом,  $\beta_B \neq \beta_C$ , причем по крайней мере одна из этих величин отлична от 0. Для полного исследования этой системы требуются многочисленные трудоемкие и очень точные опыты. Пока проделаны только следующие предварительные измерения. При одном частном значении полной моляльности, а именно  $m = 5$ , были проведены измерения давления пара при целом ряде значений  $x$ , так что кривизна линии, соответствующей уравнению (15.8), могла быть установлена с некоторой точностью; значения  $\alpha_{\text{CsCl}}$ ,  $\alpha_{\text{LiCl}}$  и  $(\beta_{\text{CsCl}} - \beta_{\text{LiCl}})$ , необходимые для представления этой кривой, были вычислены для  $m = 5$ . Затем было сделано предположение о том, что  $\beta_{\text{CsCl}}$  и  $\beta_{\text{LiCl}}$  не зависят от  $m$  и было использовано уравнение (15.8) для определения двух коэффициентов  $\alpha$ , причем в него подставляли эти значения  $\beta$  наряду с менее многочисленными экспериментальными данными, полученными при других общих молялностях. Было найдено, что сумма этих коэффициентов  $(\alpha_{\text{CsCl}} + \alpha_{\text{LiCl}})$  является линейной функцией от полной моляльности. Так было получено два уравнения: одно, справедливое при  $m = 5$ ,

$$\beta_{\text{LiCl}} - \beta_{\text{CsCl}} = -0,0058,$$

которым можно, по предположению, пользоваться и при других значениях  $m$ , и другое

$$(\alpha_{\text{CsCl}} + \alpha_{\text{LiCl}}) = \text{const} - 2m(\beta_{\text{LiCl}} + \beta_{\text{CsCl}}) = 0,082 + 0,009m.$$

откуда

$$\beta_{\text{CsCl}} = 0,001 \quad \text{и} \quad \beta_{\text{LiCl}} = -0,005.$$

Необходимо повторно исследовать эти системы при помощи метода Мак-Кея — Перринга. Для системы *n*-толуолсульфоновая кислота и ее натриевая соль [31] даже уравнения (15.6) и (15.7) дают только приближенное описание наблюдаемых свойств.

### Расчет коэффициентов $\alpha$ на основании других данных

Коэффициенты  $\alpha$  в уравнениях (15.2) — (15.5) определяют многие важные свойства растворов смесей электролитов. Очевидно, что можно было бы избежать большого количества экспериментальной работы, если бы мы умели правильно рассчитывать эти коэффициенты, исходя из свойств растворов с одним электролитом. Такие расчеты выполнимы в случае разбавленных растворов, когда применимо уравнение типа (9.13). Например, если коэффициент активности одного электролита можно выразить уравнением

$$\ln \gamma_{B(0)} = -\frac{\alpha \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2b_{M^+X^-}m$$

и аналогичное уравнение с  $b_{N^+X^-}$  справедливо для электролита *C* с тем же анионом  $X^-$ , из уравнения Гуггенгейма для раствора смеси следует:

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_{(0)B} + (b_{M^+X^-} - b_{N^+X^-})xm$$

и, следовательно,  $\alpha_B$  из уравнения (15.2)

$$\alpha_B = 0,4343 (b_{M^+X^-} - b_{N^+X^-}).$$

Таким образом, коэффициент  $\alpha_B$  можно предсказать, исходя из свойств растворов, содержащих один электролит. Используя коэффициенты активности соляной кислоты и хлоридов натрия, калия и цезия при концентрации 0,1 м для расчета  $b$  и полагая  $B = MX = HCl$ ,  $C = NX = LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$  или  $CsCl$ , мы можем вычислить коэффициенты  $\alpha_B$  для соляной кислоты в растворе галогенида щелочного металла и сравнить их со значениями, полученными Гюнтельбертом:

| Электролит | $-\lg \gamma$ | $\frac{0,4343}{b_{N^+X^-}}$ | $\alpha_B$ (выч.) | $\alpha_B$ (набл.) |
|------------|---------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|
| HCl        | 0,0991        | (0,116)                     | —                 | —                  |
| LiCl       | 0,1024        | 0,100                       | 0,016             | 0,009              |
| NaCl       | 0,1090        | 0,067                       | 0,049             | 0,043              |
| KCl        | 0,1135        | 0,044                       | 0,072             | 0,077              |
| CsCl       | 0,1215        | 0,004                       | 0,112             | 0,143              |

Эти расчеты, конечно, точны только при условии, что  $\gamma_{(0)B} = \gamma_{(0)C}$ , так что имеется весьма мало систем при более высоких концентрациях, к которым может быть применен этот метод предсказания. Наконец, если  $\alpha_B = -\alpha_C$ , то мы можем воспользоваться соотношением  $(\varphi_B - \varphi_C) = 2,303m\alpha_B$ . Это приводит для системы HCl—CsCl к  $\alpha_B = -\alpha_C = 0,068$  при 3 м, в то время как экспериментально полученное для  $\alpha_B$  значение равно 0,098. Очевидно, подобные вычисления дают только порядок величины. Чтобы подчеркнуть это, мы приводим для сопоставления несколько цифр при концентрации 1 м.

| Электролит |      | $\alpha_B = -\alpha_C = \frac{\varphi_B - \varphi_C}{2,303}$ | Наблюдаемые значения $\alpha_B$ |
|------------|------|--|---------------------------------|
| B          | C    |  |                                 |
| HCl        | NaCl | 0,045  | 0,032                           |
| HBr        | NaBr | 0,050  | 0,038                           |
| HCl        | KCl  | 0,061  | 0,056                           |
| HBr        | KBr  | 0,072  | 0,080                           |

Важная проблема расчета свойств смесей на основании свойств их компонентов еще далека от разрешения.

### Простое правило аддитивности для понижения давления пара растворов смесей электролитов

Для некоторых целей, не требующих особо большой точности, можно отвлечься от сложностей, характерных для смесей, и воспользоваться простым правилом аддитивности. Давление пара растворов, содержащих такие электролиты, как  $(2KCl + MgCl_2)$ , измерялось при  $25^\circ$  в довольно широкой области концентраций [32]. В 0,5 м растворе двойной соли  $K_2MgCl_4$  понижение давления пара  $\Delta p/p^0 = 0,06040$ ; концентрация хлорида калия в этом растворе равна 1 м. При такой концентрации KCl в отсутствие других растворенных веществ понижение давления пара  $\Delta p/p^0$  составляет 0,03182. Аналогично, для 0,5 м хлорида магния  $\Delta p/p^0$  равно 0,02525. Сложив эти величины, мы получим искомое понижение давления пара  $\Delta p/p^0 = 0,05707$ , т. е. величину, отличающуюся от наблюдаемой только на 5,5%. Еще лучшего совпадения можно добиться при небольшом уточнении расчета, которое иллюстрируется следующим примером. Полная ионная сила раствора  $(2KCl + MgCl_2)$  равна 2,5, и мы используем понижения молярных давлений пара компонентов именно при этой ионной

силе  $\Delta p/tp^0 = 0,03195$  для хлорида калия и  $0,05530$  для хлорида магния; вклад в  $\Delta p/p^0$  смеси равен  $0,03195$  для хлорида калия и  $0,02765$  для хлорида магния с суммой, равной  $0,05960$ , которая лишь на  $1,3\%$  отличается от наблюдаемой величины. Согласие такого порядка наблюдается для целого ряда смесей с полной моляльностью вплоть до 1. В более сложном случае растворов хлоридов лития и кальция может быть получено согласие в пределах  $5\%$  даже для  $4 \text{ м CaCl}_2 + 8 \text{ м LiCl}$ . Так, для  $\text{Li}_2\text{CaCl}_4$  при концентрации в  $3,833 \text{ м}$  наблюдаемое относительное понижение давления пара равно  $0,7698$ , а вычисленное —  $0,7379$ ; расхождение составляет только  $4,2\%$ .

В качестве третьего примера успешного применения этого эмпирического правила можно указать на смеси хлорида лития с нитратом лития [19]. Известно, что для смеси  $4,662 \text{ м LiNO}_3$  и  $5,338 \text{ м LiCl}$ .  $\Delta p/p^0 = 0,5141$ . Рассчитывая эту величину по имеющимся для каждого компонента данным, получаем  $\Delta p/p^0 = 0,5215$ ; разница составляет всего лишь  $1,4\%$ . Это эмпирическое правило почти эквивалентно предположению, что осмотический коэффициент является линейной функцией от доли нитрата лития в смеси и, следовательно, предположению

$$\alpha_{\text{LiCl}} = -\alpha_{\text{LiNO}_3} = \frac{1}{2,303m} (\varphi_{\text{LiCl}} - \varphi_{\text{LiNO}_3}) = 0,036.$$

Эта цифра сильно отличается от значений, найденных при более детальном исследовании системы  $\alpha_{\text{LiCl}} = 0,050$  и  $\alpha_{\text{LiNO}_3} = -0,023$ . Для коэффициентов активности хлорида лития в смеси первая величина дает  $\gamma_{\text{LiCl}} = 6,39$ , а последняя —  $\gamma_{\text{LiCl}} = 5,50$ . Мы подчеркиваем это по той причине, что, хотя эмпирическое правило весьма полезно для расчета свойств растворителя, оно может повести к большим ошибкам, если применять его к растворенным компонентам.

### Сольватация смесей электролитов

Мы хотим выяснить, не окажется ли полезным «гидратное» уравнение, выведенное в гл. 9 при объяснении некоторых особенностей растворов смесей электролитов. Предположим, что мы имеем  $S$  молей воды, содержащих один моль электролита  $B$  и  $\zeta$  молей электролита  $C$ . Для простоты рассмотрим только случай 1-1-электролитов. Обозначим гидратные числа электролитов  $h_B$  и  $h_C$ . Можно показать, что уравнение (9.16)



приобретает вид

$$\ln \frac{f'_B}{f_B} + \zeta \ln \frac{f'_C}{f_C} = \frac{h_B + \zeta h_C}{2} \ln a_w + (1 + \zeta) \ln \frac{S + 2(1 + \zeta) - h_B - \zeta h_C}{S + 2(1 + \zeta)},$$

или, в моляльностях  $m_B$  и  $m_C$ ,

$$\ln \frac{f'_B}{f_B} + \zeta \ln \frac{f'_C}{f_C} = \frac{h_B + \zeta h_C}{2} \ln a_w + \\ + (1 + \zeta) \ln \frac{1 + 0,018(2m - h_B m_B - h_C m_C)}{1 + 0,036m},$$

где  $m = m_B + m_C$ . Перейдем в этом выражении к моляльным коэффициентам активности:

$$\ln \frac{f'_B}{\gamma_B} + \zeta \ln \frac{f'_C}{\gamma_C} = \frac{h_B + \zeta h_C}{2} \ln a_w + \\ + (1 + \zeta) \ln [1 + 0,018(2m - h_B m_B - h_C m_C)].$$

Если мы можем разбить это уравнение на два, то

$$\ln \gamma_B = \ln f'_B - \frac{h_B}{2} \ln a_w - \ln [1 + 0,018(2m - h_B m_B - h_C m_C)],$$

$$\ln \gamma_C = \ln f'_C - \frac{h_C}{2} \ln a_w - \ln [1 + 0,018(2m - h_B m_B - h_C m_C)]$$

и принять, что  $f'_B$  не зависит от состава раствора, имеющего постоянную полную моляльность, то

$$\lg \gamma_{B(0)} = \lg f'_B - \frac{h_B}{2} \lg a_{w(B)} - \lg [1 + 0,018(2m - h_B m)]$$

и

$$\lg \gamma_{(0)B} = \lg f'_B - \frac{h_B}{2} \lg a_{w(C)} - \lg [1 + 0,018(2m - h_C m)].$$

Следовательно, если можно применить уравнение (15.2), то получим

$$\alpha_B m = 0,0078 h_B m (\varphi_B - \varphi_C) + \lg \frac{1 + 0,018(2 - h_C) m}{1 + 0,018(2 - h_B) m}$$

или, в хорошем приближении,

$$\alpha_B = 0,0078 h_B (\varphi_B - \varphi_C) + 0,0078 (h_B - h_C)$$

и

$$\alpha_C = 0,0078 h_C (\varphi_C - \varphi_B) + 0,0078 (h_C - h_B).$$

При помощи этих уравнений были вычислены значения  $\alpha$ . В табл. 15.1 приведены результаты расчетов для полной моляльности, равной единице.

Таблица 15.1

Сравнение наблюдаемых и вычисленных коэффициентов  $\alpha$  при общей моляльности, равной единице

| Электролит |      | $\alpha_B$ |       | $-\alpha_C$ |       |
|------------|------|------------|-------|-------------|-------|
| B          | C    | набл.      | выч   | набл.       | выч.  |
| HCl        | LiCl | 0,005      | 0,008 | 0,012       | 0,008 |
| KCl        | CsCl | 0,016      | 0,015 | 0,019       | 0,015 |
| NaCl       | CsCl | 0,021      | 0,029 | 0,047       | 0,027 |
| HCl        | NaCl | 0,032      | 0,041 | 0,058       | 0,038 |
| HCl        | KCl  | 0,056      | 0,056 | 0,072       | 0,050 |

Несмотря на то что расчеты не слишком хорошо согласуются с экспериментальными данными, развитая нами грубая теория позволяет по меньшей мере предугадать знак и величину эффекта и правильно определить порядок коэффициентов. Среднее отклонение для  $\alpha_B$  и  $\alpha_C$  составляет только 0,01. На меньшее отклонение нельзя рассчитывать до тех пор, пока у нас не будет гораздо более ясного представления о многообразных сложных особенностях таких систем.

Мы не рассмотрели возможных вариаций  $f'_B$  и  $f'_C$  в зависимости от изменения состава при сохранении постоянной полной моляльности. Это сложный вопрос, требующий внесения изменений в теорию Дебая — Хюккеля на случай взаимодействия ионов разных размеров. Почти ничего не известно о влиянии различий в размере на характер межионных взаимодействий. К тому же, как указывалось в гл. 9, «гидратное» уравнение не рассматривает «неэлектролитных» эффектов, так что введенное гидратное число  $h$  фактически учитывает не только гидратационный эффект, но и влияние соотношения свободных объемов и теплоты смешения гидратированных ионов с растворителем. Нарисованная нами картина весьма неполна даже для раствора одного электролита. Поэтому нет ничего удивительного в том, что более специфические взаимодействия в смеси электролитов понятны в еще меньшей степени. Обнадешивает, конечно, то, что можно пренебречь этими более тонкими деталями картины и получить качественное совпадение, подобное приведенному в табл. 15.1. В изложенном выше рассуждении следствия из «гидратного» уравнения

были рассмотрены с исчерпывающей полнотой в расчете на то, что эта грубая схема может по крайней мере послужить основой для улучшения теории и получения способов расчета  $\alpha_B$  и  $\alpha_C$ . Точная теория была бы крайне необходима. В настоящее время термодинамические свойства такой сравнительно простой системы, как морская вода, известны только благодаря многочисленным трудоемким экспериментам; даже в такой простой системе имеется много степеней свободы, и поэтому для ответа на такой вопрос, например, каково влияние изменения соотношения хлоридов натрия и магния на активность воды, необходимо проделать большую экспериментальную работу. Свойства морской воды должны были бы рассчитываться на основании свойств нескольких растворов, каждый из которых содержит одну-единственную соль. Однако, используя теорию в ее настоящем виде, мы можем получить только приближенные оценки эффектов взаимодействия этих солей [33]. В качестве другого примера, где теория смесей электролитов могла бы привести к прогрессу, можно указать различные физиологические жидкости. Действительно, вопрос о коэффициенте активности слабой кислоты в присутствии одной из ее солей, т. е. в буферном растворе, нельзя полностью разрешить до тех пор, пока мы не будем располагать гораздо большим количеством сведений о характере взаимодействий в растворе двух электролитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуггенгейм Э., Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса, ГНТИ химической литературы, Л.—М., 1941.
2. Guggenheim E. A., *Phil. Mag.*, **19**, 588 (1935).
3. Brönsted J. N., *J. Am. chem. Soc.*, **44**, 877 (1922).
4. Güntelberg E., *Z. phys. Chem.*, **123**, 199 (1926); «Studier over Elektrolyt-Activiteter», G. E. C. Gabs Forlag, Copenhagen (1938).
5. Akerlöf G., *J. Am. chem. Soc.*, **48**, 1160 (1926).
6. Harned H. S., Gancy A. B., *J. phys. Chem.*, **62**, 627 (1958); см. также Harned H. S., *J. Am. chem. Soc.*, **48**, 326 (1926); Harned H. S., Akerlöf G., *Phys. Z.*, **27**, 411 (1926).
7. Hawkins J. E., *J. Am. chem. Soc.*, **54**, 4480 (1932).
8. Bates S. J., Urmston J. W., *J. Am. chem. Soc.*, **55**, 4068 (1933).
9. Murdock P. G., Barton R. C., *J. Am. chem. Soc.*, **55**, 4074 (1933).
10. Harned H. S., Gary R., *J. Am. chem. Soc.*, **76**, 5924 (1954).
11. Harned H. S., Mason C. M., *J. Am. chem. Soc.*, **53**, 3377 (1931).
12. Mason C. M., Kellam D. B., *J. phys. Chem.*, **38**, 689 (1934).
13. Harned H. S., Harris J. M., *J. Am. chem. Soc.*, **50**, 2633 (1928).
14. Harned H. S., Cook M. A., *J. Am. chem. Soc.*, **59**, 1890 (1937).

15. Robinson R A., Farrelly R O., *J phys. Chem.*, **51**, 704 (1947).
16. Owen B B., Cooke T F., *J. Am. chem Soc.*, **59**, 2273 (1937).
17. Glueckauf E., McKay H. A. C., Mathieson A R., *J. chem. Soc.*, 299 (1949).
18. McKay H A C., *Trans Faraday Soc.*, **51**, 902 (1955).
19. McKay H. A. C., Perring J. K., *Trans Faraday Soc.*, **49**, 163 (1953).
20. Robinson R. A., «Symposium on Electrochemical Constants», p 171, Washington (1951); Lim C K., Thesis, University of Malaya (1950); Robinson R A, *Trans Faraday Soc.*, **49**, 1411 (1953).
21. Харнед Г, Оуэн Б, *Физическая химия растворов электролитов*, ИЛ, Москва, 1952.
22. Harned H. S., Schupp O. E., *J Am chem. Soc.*, **52**, 3892 (1930).
23. Robinson R. A., *J. Am chem Soc.*, **74**, 6035 (1952).
24. Akerlöf G, Thomas H. C., *J. Am chem. Soc.*, **56**, 593 (1934).
25. Harned H S., *J. Am. chem Soc.*, **57**, 1865 (1935)
26. Robinson R. A., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1147 (1953).
27. Robinson R. A., Lim C K., *J Am. chem Soc.*, **49**, 1144 (1953).
28. Harned H S, Copson H. R., *J. Am. chem. Soc.*, **55**, 2206 (1933).
29. McCoy W H., Wallace W E., *J Am chem Soc.*, **78**, 1830 (1956).
30. Argersinger W J, Mohilner D. M., *J. phys. Chem.*, **61**, 99 (1957).
31. Bonner O. D., Holland V. F., *J Am. chem. Soc.*, **77**, 5828 (1955).
32. Robinson R. A., Stokes R H., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 752 (1945).
33. Robinson R. A., Stokes R. H., *J. Mar. biol. Ass. U. K.*, **33**, 449 (1954).

# ПРИЛОЖЕНИЯ

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1.1

## Физические свойства воды

| Температура, °C | Плотность, г/мл     | Удельный объем, мл/г | Давление пара, мм рт. ст | Диэлектрическая постоянная | Вязкость, слз      |
|-----------------|---------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------|
| 0               | 0,99987             | 1,00013              | 4,580                    | 87,74 <sub>0</sub>         | 1,787              |
| 5               | 0,99999             | 1,00001              | 6,538                    | 85,76 <sub>3</sub>         | 1,516              |
| 10              | 0,99973             | 1,00027              | 9,203                    | 83,83 <sub>2</sub>         | 1,306              |
| 15              | 0,99913             | 1,00087              | 12,782                   | 81,94 <sub>5</sub>         | 1,138              |
| 18              | 0,99862             | 1,00138              | 15,471                   | 80,83 <sub>5</sub>         | 1,053              |
| 20              | 0,99823             | 1,00177              | 17,529                   | 80,10 <sub>3</sub>         | 1,002              |
| 25              | 0,99707             | 1,00293              | 23,753                   | 78,30 <sub>3</sub>         | 0,8903             |
| 30              | 0,99568             | 1,00434              | 31,824                   | 76,54 <sub>6</sub>         | 0,7975             |
| 35              | 0,99406             | 1,00598              | 42,180                   | 74,82 <sub>3</sub>         | 0,7194             |
| 38              | 0,99299             | 1,00706              | 49,702                   | 73,81 <sub>7</sub>         | 0,6783             |
| 40              | 0,9922 <sub>4</sub> | 1,0078 <sub>2</sub>  | 55,338                   | 73,15 <sub>1</sub>         | 0,6531             |
| 45              | 0,9902 <sub>4</sub> | 1,0098 <sub>5</sub>  | 71,90                    | 71,51 <sub>1</sub>         | 0,5983             |
| 50              | 0,9880 <sub>7</sub> | 1,0120 <sub>7</sub>  | 92,56                    | 69,91 <sub>0</sub>         | 0,5467             |
| 55              | 0,9857 <sub>3</sub> | 1,0144 <sub>8</sub>  | 118,11                   | 68,34 <sub>4</sub>         | 0,5044             |
| 60              | 0,9832 <sub>4</sub> | 1,0170 <sub>5</sub>  | 149,47                   | 66,81 <sub>3</sub>         | 0,4666             |
| 65              | 0,9805 <sub>9</sub> | 1,0197 <sub>9</sub>  | 187,65                   | 65,31 <sub>9</sub>         | 0,434 <sub>2</sub> |
| 70              | 0,9778 <sub>1</sub> | 1,0227 <sub>0</sub>  | 233,81                   | 63,85 <sub>5</sub>         | 0,404 <sub>9</sub> |
| 75              | 0,9748 <sub>9</sub> | 1,0257 <sub>6</sub>  | 289,22                   | 62,42 <sub>5</sub>         | 0,378 <sub>8</sub> |
| 80              | 0,9718 <sub>3</sub> | 1,0289 <sub>9</sub>  | 355,31                   | 61,02 <sub>7</sub>         | 0,355 <sub>4</sub> |
| 85              | 0,9686 <sub>5</sub> | 1,0323 <sub>7</sub>  | 433,64                   | 59,65 <sub>7</sub>         | 0,334 <sub>5</sub> |
| 90              | 0,9653 <sub>4</sub> | 1,0359 <sub>0</sub>  | 525,92                   | 58,31 <sub>7</sub>         | 0,315 <sub>8</sub> |
| 95              | 0,9619 <sub>2</sub> | 1,0395 <sub>9</sub>  | 634,04                   | 57,00 <sub>5</sub>         | 0,298 <sub>5</sub> |
| 100             | 0,9583 <sub>8</sub> | 1,0434 <sub>3</sub>  | 760,00                   | 55,72 <sub>0</sub>         | 0,282 <sub>9</sub> |

Плотность и удельный объем — [1]; давление пара — [2]; диэлектрическая постоянная — [3]; вязкость — [4].

1. Int. Crit. Tab., III, 25—26; Owen B. B., White J. R., Smith J. S.; J. Am. Chem. Soc., 78, 3561 (1956).
2. Keyes F. G., J. Chem. Soc., 15, 602 (1947).
3. Malberg C. G., Maryott A. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 1 (1956).
4. Swindells J. F., Coe J. R., Godfrey T. B., J. Res. Nat. Bur. Stand.; 48, 1 (1952); Coe J. R., Godfrey T. B., J. Appl. Phys., 15, 625 (1944); Weber W., Z. angew. Phys., 7, 96 (1955).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1.2

**Плотность, диэлектрическая постоянная и вязкость  
некоторых растворителей электролитов<sup>a</sup>**

Температура 25°, если не указана другая

| Растворитель             | Плотность,<br>г/мл | Диэлектриче-<br>ская постоянная | Вязкость,<br>слз |
|--------------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|
| Вода                     | 0,99707            | 78,30                           | 0,8903           |
| Ацетон                   | 0,7850             | 20,70                           | 0,3040           |
| Ацетонитрил              | 0,7768             | 36,7                            | 0,344            |
| Аммиак (—34°)            | 0,6826             | 22                              | 0,2558           |
| Бензол                   | 0,8707             | 2,273                           | 0,6028           |
| o-Дихлорбензол           | 1,3003             | 9,93                            | 1,96             |
| 1, 1-Дихлорэтан          | 1,2453             | 10,36                           | 0,787            |
| 1, 2-Дихлорэтан          | 1,1667             | 10,00                           | 0,466            |
| Диметилацетамид          | 0,9366             | 37,78                           | 0,919            |
| Диметилформамид          | 0,9443             | 36,71                           | 0,796            |
| Диметилпропионамид       | 0,9205             | 32,9                            | 0,935            |
| Диметилсульфоксид        | 1,0958             | 46,7                            | 1,96             |
| Диоксан                  | 1,0269             | 2,209                           | 1,196            |
| Этанол                   | 0,7851             | 24,30                           | 1,078            |
| Этилендиамин             | 0,8922             | 12,9                            | 1,54             |
| Формамид                 | 1,1292             | 109,5                           | 3,302            |
| Глицерин                 | 1,2583             | 42,5                            | 945              |
| Цианистый водород (18°)  | 0,6900             | 118,3                           | 0,206            |
| Перекись водорода (20°)  | 1,4489             | 74                              | 1,24             |
| Метанол                  | 0,7868             | 32,63                           | 0,5445           |
| N-Метилацетамид (40°)    | 0,9420             | 165,5                           | 3,020            |
| N-Метилбутирамид (30°)   | 0,9068             | 124,7                           | 7,472            |
| N-Метилформамид          | 0,9976             | 182,4                           | 1,65             |
| N-Метилпропионамид (30°) | 0,9269             | 164,3                           | 4,568            |
| Нитробензол              | 1,1986             | 34,82                           | 1,811            |
| n-Пропанол               | 0,7995             | 20,1                            | 2,004            |
| Пиридин                  | 0,9779             | 12,0                            | 0,8824           |
| Серная кислота           | 1,8255             | 101                             | 24,54            |

<sup>a</sup> Величины, приведенные в приложении 1.2, выбраны из большого числа литературных источников. Значительное число ссылок содержится в [1,2], в многочисленных работах Крауса и сотрудников (см. литературу к приложению 14.2) и в работах Вальдена и сотрудников.

Приведенные величины вязкости в большинстве случаев были получены при измерениях в вискозиметрах, калиброванных по воде, с использованием ранее полученных значений вязкости воды. С учетом новых данных по вязкости воды эти величины должны быть уменьшены на 0,3%.

Плотность этилендиамина была измерена по просьбе авторов П. В. Брюстером в лаборатории проф. Ф. К. Шмидта, Университет Индианы.

1. Timmermans J., Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, 1950.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., Органические растворители, ИЛ, М., 1958.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.1

*Связь между моляльностью, средней моляльностью, активностью и средним коэффициентом активности для электролитов различных типов валентности*

$m$  — моляльность,  $a_B$  — активность растворенного вещества.

Индексы 1 и 2 относятся к катиону и аниону соответственно

| Тип валентности | Пример  | $\gamma_{\pm}$                  | $m_{\pm} = Qm$ | $a_B = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu}$ |
|-----------------|---|---------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| Неэлектролит    | Тростниковый сахар                              | —                               | —              | $m\gamma$                            |
| 1-1; 2-2; 3-3   | KCl, ZnSO <sub>4</sub> , LaFe(CN) <sub>6</sub>  | $(\gamma_1 \gamma_2)^{1/2}$     | $m$            | $m^2 \gamma_{\pm}^2$                 |
| 2-1             | CaCl <sub>2</sub>                               | $(\gamma_1 \gamma_2^2)^{1/3}$   | $4^{1/3} m$    | $4m^3 \gamma_{\pm}^3$                |
| 1-2             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | $(\gamma_1^2 \gamma_2)^{1/3}$   | $4^{1/3} m$    | $4m^3 \gamma_{\pm}^3$                |
| 3-1             | LaCl <sub>3</sub>                               | $(\gamma_1 \gamma_2^3)^{1/4}$   | $27^{1/4} m$   | $27m^4 \gamma_{\pm}^4$               |
| 1-3             | K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>              | $(\gamma_1^3 \gamma_2)^{1/4}$   | $27^{1/4} m$   | $27m^4 \gamma_{\pm}^4$               |
| 4-1             | Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>               | $(\gamma_1 \gamma_2^4)^{1/5}$   | $256^{1/5} m$  | $256m^5 \gamma_{\pm}^5$              |
| 1-4             | K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>              | $(\gamma_1^4 \gamma_2)^{1/5}$   | $256^{1/5} m$  | $256m^5 \gamma_{\pm}^5$              |
| 3-2             | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | $(\gamma_1^2 \gamma_2^3)^{1/5}$ | $108^{1/5} m$  | $108m^5 \gamma_{\pm}^5$              |

$$Q = (\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2})^{1/\nu}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.2

*Функция*  $\sigma(x) = \frac{3}{x^3} \left[ 1 + x - \frac{1}{1+x} - 2 \ln(1+x) \right]$

| $x$  | $\sigma(x)$ | $x$  | $\sigma(x)$ | $x$  | $\sigma(x)$ | $x$  | $\sigma(x)$ |
|------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|-------------|
| 0    | 1,0000      | 0,50 | 0,5377      | 1,00 | 0,3411      | 2,0  | 0,17604     |
| 0,05 | 0,9293      | 0,55 | 0,5108      | 1,10 | 0,3154      | 2,25 | 0,15407     |
| 0,10 | 0,8662      | 0,60 | 0,4860      | 1,20 | 0,2926      | 2,50 | 0,13608     |
| 0,15 | 0,8097      | 0,65 | 0,4631      | 1,30 | 0,2723      | 2,75 | 0,12115     |
| 0,20 | 0,7588      | 0,70 | 0,4418      | 1,40 | 0,2541      | 3,00 | 0,10860     |
| 0,25 | 0,7129      | 0,75 | 0,4220      | 1,50 | 0,2377      | 3,25 | 0,09796     |
| 0,30 | 0,6712      | 0,80 | 0,4035      | 1,60 | 0,2229      | 3,50 | 0,08884     |
| 0,35 | 0,6332      | 0,85 | 0,3863      | 1,70 | 0,2095      | 3,75 | 0,08096     |
| 0,40 | 0,5986      | 0,90 | 0,3703      | 1,80 | 0,1973      | 4,00 | 0,07412     |
| 0,45 | 0,5668      | 0,95 | 0,3553      | 1,90 | 0,1862      | 4,25 | 0,06812     |



## ПРИЛОЖЕНИЕ 2.3

Значения функции  $\varphi^0 = 1 - 1,352\sqrt{t} \sigma (\beta \sqrt{t})$   
 для 2-1- и 1-2-электролитов в воде при 25°

См. уравнения (8.4а) и (8.48) и приложение 2.2

| $\beta$ | Функция $\varphi^0$ при значениях $t$ |        |        |        |
|---------|---------------------------------------|--------|--------|--------|
|         | 0,1                                   | 0,2    | 0,3    | 0,4    |
| 1,8     | 0,7858                                | 0,7571 | 0,7445 | 0,7381 |
| 2,0     | 0,7986                                | 0,7751 | 0,7656 | 0,7613 |
| 2,2     | 0,8104                                | 0,7911 | 0,7841 | 0,7814 |
| 2,4     | 0,8210                                | 0,8053 | 0,8004 | 0,7991 |
| 2,6     | 0,8308                                | 0,8181 | 0,8149 | 0,8146 |
| 2,8     | 0,8398                                | 0,8296 | 0,8278 | 0,8283 |
| 3,0     | 0,8479                                | 0,8401 | 0,8393 | 0,8405 |
| 3,2     | 0,8554                                | 0,8496 | 0,8497 | 0,8515 |
| 3,4     | 0,8626                                | 0,8582 | 0,8592 | 0,8612 |

1. Guggenheim E. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., 54, 1646 (1958).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3.1

## Радиус ионов, Å

|                              |        |                  |      |                  |      |                  |        |                 |      |
|------------------------------|--------|------------------|------|------------------|------|------------------|--------|-----------------|------|
| Li <sup>+</sup>              | 0,60   | Be <sup>2+</sup> | 0,31 |                  |      |                  |        | F <sup>-</sup>  | 1,36 |
| Na <sup>+</sup>              | 0,95   | Mg <sup>2+</sup> | 0,65 | Al <sup>3+</sup> | 0,50 |                  |        | Cl <sup>-</sup> | 1,81 |
| K <sup>+</sup>               | 1,33   | Ca <sup>2+</sup> | 0,99 |                  |      |                  |        | Br <sup>-</sup> | 1,95 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | (1,48) |                  |      |                  |      |                  |        |                 |      |
| Rb <sup>+</sup>              | 1,48   | Sr <sup>2+</sup> | 1,13 |                  |      |                  |        | I <sup>-</sup>  | 2,16 |
| Cs <sup>+</sup>              | 1,69   | Ba <sup>2+</sup> | 1,35 | La <sup>3+</sup> | 1,15 |                  |        |                 |      |
|                              |        |                  |      |                  |      | Mn <sup>2+</sup> | (0,80) |                 |      |
|                              |        |                  |      |                  |      | Fe <sup>2+</sup> | (0,75) |                 |      |
|                              |        |                  |      |                  |      | Co <sup>2+</sup> | (0,72) |                 |      |
|                              |        |                  |      |                  |      | Ni <sup>2+</sup> | (0,70) |                 |      |
|                              |        | Zn <sup>2+</sup> | 0,74 |                  |      |                  |        |                 |      |
| Ag <sup>+</sup>              | 1,26   | Cd <sup>2+</sup> | 0,97 |                  |      |                  |        |                 |      |
| Tl <sup>+</sup>              | (1,44) | Hg <sup>2+</sup> | 1,10 | Tl <sup>3+</sup> | 0,95 |                  |        |                 |      |

Данные заимствованы у Полинга [1]. Значения в скобках были получены Полингом из данных, собранных в [2].

1. Полинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М. — Л., 1947, гл. X.
2. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Skrifter det Norske Videnskaps. Akad. Oslo, I. Matem — Naturvid Klasse (1926), Trans. Faraday Soc., 25, 253 (1929).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5.1

## Удельная электропроводность растворов хлористого калия ([6] гл. 5)

| Концентрация раствора, D | г KCl/1000 г раствора (в вакууме) | Электропроводность, межд.ом <sup>-1</sup> .см <sup>-1</sup> , при температуре |                        |                       |
|--------------------------|-----------------------------------|---|------------------------|-----------------------|
|                          |                                   | 0°  | 18°                    | 25°                   |
| 1                        | 71,1352                           | 0,06517 <sub>6</sub>  | 0,09783 <sub>8</sub>   | 0,11134 <sub>2</sub>  |
| 0,1                      | 7,41913                           | 0,007137 <sub>9</sub>   | 0,011166 <sub>7</sub>  | 0,012856 <sub>0</sub> |
| 0,01                     | 0,745263                          | 0,0007736 <sub>4</sub>  | 0,0012205 <sub>2</sub> | 0,0014087             |

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6.1

Предельная эквивалентная электропроводность ионов  
при 25° в воде, см<sup>2</sup> · межд. ом<sup>-1</sup> · экв.<sup>-1</sup>

| Ион  | λ <sub>0</sub> а   | Ссылка на литературу | Ион                           | λ <sub>0</sub> а  | Ссылка на литературу |
|--|--------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------|----------------------|
| H <sup>+</sup>   | 349,8 <sub>1</sub> | 1, 2                 | ОН <sup>-</sup>               | 198,3             | 3, 12b               |
| Li <sup>+</sup>  | 38,6 <sub>8</sub>  | 2                    | F <sup>-</sup>                | 55,4              | 4                    |
| Na <sup>+</sup>  | 50,10              | 2, 5                 | Cl <sup>-</sup>               | 76,35             | 5, 6                 |
| K <sup>+</sup>   | 73,50              | 5, 6                 | Br <sup>-</sup>               | 78,14             | 5, 6                 |
| Rb <sup>+</sup>  | 77,8 <sub>1</sub>  | 7                    | J <sup>-</sup>                | 76,8 <sub>4</sub> | 6                    |
| Cs <sup>+</sup>  | 77,2 <sub>6</sub>  | 7                    | N <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 69                | 8                    |
| Ag <sup>+</sup>  | 61,9 <sub>0</sub>  | 2                    | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 71,46             | 2                    |
| Tl <sup>+</sup>  | 74,7               | 9                    | ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 64,6              | 10                   |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 73,5 <sub>5</sub>  | 11                   | BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 55,7 <sub>4</sub> | 12                   |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                   | 58,7 <sub>2</sub>  | 11a                  | JO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 40,5 <sub>4</sub> | 12c                  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                   | 51,8 <sub>7</sub>  | 11a                  | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 67,3 <sub>6</sub> | 13                   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>                                | 47,2 <sub>5</sub>  | 11a                  | JO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 54,5 <sub>5</sub> | 10                   |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                  | 44,9 <sub>2</sub>  | 12                   | ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 54,9 <sub>7</sub> | 10                   |
| N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>                    | 32,6 <sub>6</sub>  | 12                   | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 44,5 <sub>0</sub> | 14                   |
| N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>                    | 23,4 <sub>2</sub>  | 12                   | Формиат                       | 54,5 <sub>9</sub> | 15                   |
| N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>                    | 19,4 <sub>7</sub>  | 12                   | Ацетат                        | 40,9 <sub>0</sub> | 16                   |
| N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>                   | 17,4 <sub>7</sub>  | 12                   | Бромацетат                    | 39,2 <sub>2</sub> | 16a                  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )N <sup>+</sup> | 34,6 <sub>8</sub>  | 12a                  | Хлорацетат                    | 42,2 <sub>0</sub> | 16a                  |
| CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>                 | 42,2 <sub>3</sub>  | 12                   | Цианацетат                    | 43,4 <sub>2</sub> | 16b                  |
| Be <sup>2+</sup>   | 45                 | 4                    | Фторацетат                    | 44,3 <sub>9</sub> | 16a                  |
| Mg <sup>2+</sup>   | 53,0 <sub>5</sub>  | 17                   | Иодацетат                     | 40,6 <sub>0</sub> | 16b                  |
| Ca <sup>2+</sup>   | 59,50              | 17, 19               | Пропионат                     | 35,8              | 18                   |
| Sr <sup>2+</sup>   | 59,4 <sub>5</sub>  | 17                   | Бутират                       | 32,6              | 18                   |
| Ba <sup>2+</sup>   | 63,6 <sub>3</sub>  | 17                   | Бензоат                       | 32,3 <sub>8</sub> | 20                   |
|  |                    |                      | Пикрат                        | 30,39             | 12                   |
|  |                    |                      | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 80,0 <sub>2</sub> | 22                   |

## Продолжение приложения 6.1

| Ион              | λ а  | Ссылка на литературу | Ион                                  | λ а   | Ссылка на литературу |
|------------------|------|----------------------|--------------------------------------|-------|----------------------|
| $\text{Cu}^{2+}$ | 53,6 | 21                   | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$          | 74,1  | 23                   |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 52,8 | 21                   | $\text{CO}_3^{2-}$                   | 69,3  | 25                   |
| $\text{Co}^{2+}$ | 55   | 24                   | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$        | 100,9 | 27                   |
| $\text{Pb}^{2+}$ | 69,5 | 24а                  | $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$          | 83,6  | 28                   |
| $\text{La}^{3+}$ | 69,7 | 26                   | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$        | 110,5 | 29                   |
| $\text{Ce}^{3+}$ | 69,8 | 26                   | $\text{P}_4\text{O}_{12}^{3-}$       | 93,7  | 28                   |
| $\text{Pr}^{3+}$ | 69,6 | 26                   | $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$          | 95,9  | 30                   |
| $\text{Nd}^{3+}$ | 69,4 | 26                   | $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$       | 109   | 31                   |
| $\text{Sm}^{3+}$ | 68,5 | 26                   | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$    | 101,9 | 27                   |
| $\text{Eu}^{3+}$ | 67,8 | 26                   | $[\text{Co}_2 \text{tri-en}_3]^{6+}$ | 68,7  | 32                   |
| $\text{Gd}^{3+}$ | 67,3 | 26                   | $[\text{Ni}_2 \text{tri-en}_3]^{4+}$ | 52,5  | 33                   |
| $\text{Dy}^{3+}$ | 65,6 | 26                   |                                      |       |                      |
| $\text{Ho}^{3+}$ | 66,3 | 26                   |                                      |       |                      |
| $\text{Er}^{3+}$ | 65,9 | 26                   |                                      |       |                      |
| $\text{Tm}^{3+}$ | 65,4 | 26                   |                                      |       |                      |
| $\text{Yb}^{3+}$ | 65,6 | 26                   |                                      |       |                      |

<sup>a</sup> Последняя значащая цифра точна в пределах 1—2 единиц, если она напечатана нормально. Цифры, опущенные ниже строки, точны в пределах около 5 единиц.

- Owen B. B., Sweeton F. H., J. Am. chem. Soc., **63**, 2811 (1941).
- Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **54**, 1411 (1932).
- Darken L. S., Meier H. F., J. Am. chem. Soc., **64**, 621 (1942).
- Walden P., Landoit-Börnstein, «Tabellen», Eg. IIIc, p. 2059; Julius Springer, Berlin (1936).
- Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 473 (1945).
- Owen B. B., Zeldes H., J. chim. Phys., **18**, 1083 (1950).
- Voisenet W. E., Thesis, Yale (1951); Owen B. B., J. chim. phys., **49**, C—72 (1952).
- Semenchenko V., Serpinski V. V., Z. Phys. Chem., **167A**, 197 (1933).
- Robinson R. A., Davies C. W., J. chem. Soc., 574 (1937).
- Monk C. B., J. Am. chem. Soc., **70**, 3281 (1948).

- 11 Longworth L. G., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1185 (1935).
- 11a Jones J. H., Spuhler F. J., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **64**, 965 (1942).
- 12 Daggett H. M., Bair E. J., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 799 (1951).
- 12a McDowell M. J., Kraus C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 2170 (1951); Sears P. G., Wilhoit E. D., Dawson L. R., J. chem. Phys., **23**, 1274 (1955).
- 12b Sivertz V., Reitmeier R. E., Tartar H. V., J. Am. chem. Soc., **62**, 1379 (1940).
- 12c Spiro M., J. phys. Chem., **60**, 976 (1956); Krieger K. A., Kilpatrick M., J. Am. chem. Soc., **64**, 7 (1942).
- 13 Jones J. H., J. Am. chem. Soc., **67**, 855 (1945).
- 14 Shedlovsky T., MacInnes D. A., J. Am. chem. Soc., **57**, 1705 (1935).
- 15 Saxton B., Darken L. S., J. Am. chem. Soc., **62**, 846 (1940).
- 16 MacInnes D. A., Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., **54**, 1429 (1932).
- 16a Ives D. J. G., Pryor J. H., J. chem. Soc., 2104 (1955). Авторы приводят значения  $\Lambda^0$  от 15 до 35°.
- 16b Feates F. S., Ives D. J. G., J. chem. Soc., 2798 (1956). Авторы приводят значения  $\Lambda^0$  от 5 до 45°.
- 17 Shedlovsky T., Brown A. S., J. Am. chem. Soc., **56**, 1066 (1934).
- 18 Belcher D., J. Am. chem. Soc., **60**, 2744 (1938).
- 19 Benson G. C., Gordon A. R., J. chem. Phys., **13**, 470 (1945).
- 20 Brockman F. G., Kilpatrick M., J. Am. chem. Soc., **56**, 1483 (1934).
- 21 Owen B. B., Gurry R. W., J. Am. chem. Soc., **60**, 3074 (1938).
- 22 Jenkins I. L., Monk C. B., J. Am. chem. Soc., **72**, 2695 (1950).
- 23 Darken L. S., J. Am. chem. Soc., **63**, 1007 (1941).
- 24 Cantello R. C., Berger A. J., J. Am. chem. Soc., **52**, 2648 (1930).
- 24a Nancollas G. H., J. chem. Soc., 1458 (1955).
- 25 Monk C. B., J. chem. Soc., 429 (1949).
- 26 Spedding F. H., Porter P. E., Wright J. M., J. Am. chem. Soc., **74**, 2055 (1952); Spedding F. H., Yaffe I. S., J. Am. chem. Soc., **74**, 4751 (1952); Spedding F. H., Dye J. L., J. Am. chem. Soc., **76**, 879 (1954).
- 27 Hartley G. S., Donaldson G. W., Trans. Faraday Soc., **33**, 457 (1937).
- 28 Davies C. W., Monk C. B., J. chem. Soc., 413 (1949).
- 29 Owen B. B., J. Am. chem. Soc., **61**, 1393 (1939).
- 30 Monk C. B., J. chem. Soc., 423 (1949).
- 31 Monk C. B., J. chem. Soc., 427 (1949).
- 32 James J. C., Trans. Faraday Soc., **47**, 392 (1951).
- 33 Davies C. W., Owen B. D. R., Trans. Faraday Soc., **52**, 998 (1956).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6.2

Предельная эквивалентная электропроводность  $\lambda^0$  ионов  
в воде при различных температурах<sup>a</sup>

| Ион  | 0°              | 5°                | 15°               | 18°   | 25°                | 35°               | 45°                | 55°                | 100°   |
|--|-----------------|-------------------|-------------------|-------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------|
| H <sup>+</sup>   | 225             | 250,1             | 300,6             | 315   | 349,8 <sub>1</sub> | 397,0             | 441,4              | 483,1              | 630    |
| OH <sup>-</sup>  | 105             | —                 | —                 | 171   | 198,3              | —                 | —                  | —                  | 450    |
| Li <sup>+</sup>  | 19,4            | 22,7 <sub>6</sub> | 30,2 <sub>0</sub> | 32,8  | 38,6 <sub>8</sub>  | 48,0 <sub>0</sub> | 58,0 <sub>1</sub>  | 68,7 <sub>4</sub>  | 115    |
| Na <sup>+</sup>  | 26,5            | 30,3 <sub>0</sub> | 39,7 <sub>7</sub> | 42,8  | 50,10              | 61,5 <sub>4</sub> | 73,7 <sub>3</sub>  | 86,8 <sub>8</sub>  | 145    |
| K <sup>+</sup>   | 40,7            | 46,7 <sub>5</sub> | 59,6 <sub>6</sub> | 63,9  | 73,50              | 88,2 <sub>1</sub> | 103,4 <sub>9</sub> | 119,2 <sub>9</sub> | 195    |
| Rb <sup>+</sup>  | 43,9            | 50,1 <sub>3</sub> | 63,4 <sub>4</sub> | 66,5  | 77,8 <sub>1</sub>  | 92,9 <sub>1</sub> | 108,5 <sub>5</sub> | 124,2 <sub>5</sub> | —      |
| Cs <sup>+</sup>  | 44              | 50,0 <sub>3</sub> | 63,1 <sub>6</sub> | 67    | 77,2 <sub>6</sub>  | 92,1 <sub>0</sub> | 107,5 <sub>3</sub> | 123,6 <sub>6</sub> | —      |
| Ag <sup>+</sup>  | 33,1            | —                 | —                 | 53,5  | 61,9 <sub>0</sub>  | —                 | —                  | —                  | 175    |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                 | 40,2            | —                 | —                 | 63,9  | 73,5 <sub>5</sub>  | 88,7 <sub>3</sub> | —                  | —                  | 180    |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | 24,1            | —                 | —                 | 40,0  | 44,9 <sub>2</sub>  | —                 | —                  | —                  | —      |
| N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 16,4            | —                 | —                 | 28,2  | 32,6 <sub>6</sub>  | —                 | —                  | —                  | —      |
| N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 11,5            | —                 | —                 | 20,9  | 23,4 <sub>2</sub>  | —                 | —                  | —                  | —      |
| N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 9,6             | —                 | —                 | —     | 19,4 <sub>7</sub>  | —                 | —                  | —                  | —      |
| N(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 8,8             | —                 | —                 | —     | 17,4 <sub>7</sub>  | —                 | —                  | —                  | —      |
| F <sup>-</sup>   | —               | —                 | —                 | 47,3  | 55,4               | —                 | —                  | —                  | —      |
| Cl <sup>-</sup>  | 41,0            | 47,5 <sub>1</sub> | 61,4 <sub>1</sub> | 66,0  | 76,35              | 92,2 <sub>1</sub> | 108,9 <sub>7</sub> | 126,4 <sub>0</sub> | 212    |
| Br <sup>-</sup>  | 42,6            | 49,2 <sub>5</sub> | 63,1 <sub>5</sub> | 68,0  | 78,1 <sub>4</sub>  | 94,0 <sub>3</sub> | 110,6 <sub>8</sub> | 127,8 <sub>8</sub> | —      |
| I <sup>-</sup>   | 41,4            | 48,5 <sub>7</sub> | 62,1 <sub>7</sub> | 66,5  | 76,8 <sub>1</sub>  | 92,3 <sub>9</sub> | 108,6 <sub>4</sub> | 125,4 <sub>4</sub> | —      |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                 | 40,0            | —                 | —                 | 62,3  | 71,46              | 85,4 <sub>8</sub> | —                  | —                  | 195    |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                | 36,9            | —                 | —                 | 58,8  | 67,3 <sub>6</sub>  | —                 | —                  | —                  | 185    |
| Ацетат   | 20,1            | —                 | —                 | 35    | 40,9 <sub>0</sub>  | —                 | —                  | —                  | —      |
| Mg <sup>2+</sup>   | 28,9            | —                 | —                 | 44,9  | 53,0 <sub>5</sub>  | —                 | —                  | —                  | 165    |
| Ca <sup>2+</sup>   | 31,2            | —                 | 46,9 <sub>8</sub> | 50,7  | 59,50              | 73,2 <sub>6</sub> | 88,2               | —                  | 180    |
| Sr <sup>2+</sup>   | 31              | —                 | —                 | 50,6  | 59,4 <sub>5</sub>  | —                 | —                  | —                  | —      |
| Ba <sup>2+</sup>   | 34,0            | —                 | —                 | 54,6  | 63,6 <sub>3</sub>  | —                 | —                  | —                  | 195    |
| Cd <sup>2+</sup>   | —               | —                 | —                 | 44,8  | —                  | —                 | —                  | —                  | —      |
| La <sup>3+</sup>   | 34 <sub>1</sub> | —                 | —                 | 59,5  | 69,7 <sub>5</sub>  | —                 | —                  | —                  | 215    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                | 41              | —                 | —                 | 68,4  | 80,0 <sub>2</sub>  | —                 | —                  | —                  | 260    |
| Вязкость<br>воды, сПз  | 1,787           | 1,516             | 1,138             | 1,053 | 0,8903             | 0,7194            | 0,5963             | 0,5044             | 0,2829 |

<sup>a</sup> Данные при 25° взяты из литературы к приложению 6.1.

Данные при 0 и 18° взяты из таблиц Ландольта — Бёрнштейна, в которых принято, что  $\lambda_{Cl}^0(0^\circ) = 41,0$ ,  $\lambda_{Cl}^0(18^\circ) = 66,0$ .

Данные при 5, 15, 35, 45 и 55° взяты из работ Гордона и сотрудников и Оуэна и сотрудников. Для NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> при 35° данные взяты из [1].

Данные при 100° взяты из таблиц Ландольта — Бёрнштейна и пересчитаны исходя на величины  $\lambda_{Cl}^0(100^\circ) = 212$ .

Значения при 100° надежны только в пределах нескольких единиц; при 5, 15, 25, 35 и 45° в пределах последней значащей цифры; при 0 и 18° — в пределах 2–3 единиц в последней значащей цифре.

1. Campbell A. N., Bock E., Canad. J. Chem., 36, 330 (1958).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6.3

Таблица 1

**Эквивалентная электропроводность типичных электролитов вплоть до высоких концентраций в водных растворах при 25°**

| c, моль/л            | Эквивалентная электропроводность, см <sup>2</sup> ·межд.ом <sup>-1</sup> ·экв <sup>-1</sup> |        |                   |                   |
|----------------------|---|--------|-------------------|-------------------|
|                      | NaCl  | KCl    | BaCl <sub>2</sub> | LaCl <sub>3</sub> |
| 0,0                  | 126,45  | 149,85 | 139,98            | 146,0             |
| 0,0005               | 124,51  | 147,81 | 134,34            | 135,21            |
| 0,001                | 123,74  | 146,95 | 132,27            | 131,16            |
| 0,005                | 120,64  | 143,55 | 123,94            | 118,11            |
| 0,01                 | 118,53  | 141,27 | 119,09            | 111,25            |
| 0,02                 | 115,76  | 138,34 | —                 | —                 |
| 0,05                 | 111,06  | 133,37 | 105,19            | 94,95             |
| 0,1                  | 106,74  | 128,96 | 98,68             | 87,89             |
| 0,2                  | 101,71  | 124,08 | —                 | —                 |
| 0,5                  | 93,62   | 117,27 | 80,60             | 66,68             |
| 1                    | 85,76   | 111,87 | 68,98             | 51,15             |
| 1,5                  | 79,86   | 108,27 | —                 | —                 |
| 2                    | 74,71   | 105,23 | —                 | —                 |
| 3                    | 65,57   | 99,46  | —                 | —                 |
| 4                    | 57,23   | 93,46  | —                 | —                 |
| 5                    | 49,46   | —      | —                 | —                 |
| Ссылка на литературу | 1, 2  | 1, 2   | 3, 4, 7           | 5, 6              |

1. Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., 54, 1411 (1932).
2. Chambers J. F., Stokes J. M., Stokes R. H., J. phys. Chem., 60, 985 (1956).
3. Jones G., Dole M., J. Am. chem. Soc., 52, 2245 (1930).
4. Shedlovsky T., Brown A. S., J. Am. chem. Soc., 57, 1905 (1935).
5. Jones G., Bickford C. F., J. Am. chem. Soc., 56, 602 (1934).
6. Longworth L. G., MacInnes D. A., J. Am. chem. Soc., 60, 3070 (1938).
7. Calvert R., Cornelius J. A., Griffiths V. S., Stock D. I., J. phys. Chem., 62, 47 (1958).

Таблица 2

*Библиография последних работ по измерению электропроводности в концентрированных водных растворах*

| Растворенное вещество  | Максимальная концентрация, моль/л | Температура, °C | Ссылка на литературу |
|--|-----------------------------------|-----------------|----------------------|
| HCl  | 9—12                              | 5—65            | 1                    |
| LiClO <sub>3</sub>   | 19                                | 25              | 2 <sup>a</sup>       |
| LiClO <sub>3</sub>   | 23,11 <sup>6</sup>                | 131, 8          | 2 <sup>a</sup>       |
| LiNO <sub>3</sub>  | 13,6                              | 25              | 3 <sup>a</sup>       |
| LiNO <sub>3</sub>  | 14,4                              | 110             | 3 <sup>a</sup>       |
| NaCl   | 5                                 | 25              | 5                    |
| NaCl   | 5                                 | 50              | 6                    |
| NaJ  | 10                                | 0, 30, 50       | 7 <sup>a</sup>       |
| NaClO <sub>3</sub>   | 10                                | 0, 30, 50       | 7 <sup>a</sup>       |
| NaCNS  | 10                                | 0, 30, 50       | 7 <sup>a</sup>       |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>   | 3,9                               | 25              | 8                    |
| KCl  | 4                                 | 25              | 5                    |
| LiNO <sub>3</sub> в<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH и в<br>смеси C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH—H <sub>2</sub> O | 3—11                              | 25              | 4 <sup>a</sup>       |
| KBr  | 3,75                              | 0, 25           | 9 <sup>a</sup>       |
| KJ   | 6                                 | 25, 50          | 6                    |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  | 1,9                               | 25              | 8                    |
| NH <sub>4</sub> Cl   | 5                                 | 25              | 10                   |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>  | 8                                 | 25              | 10                   |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>  | 11                                | 25, 35          | 11 <sup>a</sup>      |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>  | 15                                | 95              | 16 <sup>a</sup>      |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>  | 18,0 <sup>6</sup>                 | 180             | 12 <sup>a</sup>      |
| AgNO <sub>3</sub>  | 8                                 | 25, 35          | 11 <sup>a</sup>      |
| AgNO <sub>3</sub>  | 14                                | 95              | 16 <sup>a</sup>      |
| AgNO <sub>3</sub>  | 23,19 <sup>6</sup>                | 221, 7          | 12 <sup>a</sup>      |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 18                                | 50, 75          | 13 <sup>a</sup>      |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 18                                | 25—155          | 14                   |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | 18                                | 25              | 8 <sup>a</sup>       |
| K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>   | 1                                 | 25              | 15                   |



Продолжение табл. 2

| Растворенное вещество | Максимальная концентрация, моль/л | Температура, °С | Ссылка на литературу |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------|----------------------|
| $K_4Fe(CN)_6$         | 0,7                               | 25              | 15                   |
| $MgSO_4$              | 2,9                               | 25              | 15                   |
| HCOOK                 | 6,5                               | 50,5            | 17 <sup>a</sup>      |
| HCOOK                 | 10                                | 50,5            | 17 <sup>a</sup>      |

<sup>a</sup> В работах имеются данные по вязкости.

<sup>b</sup> Расплавленная соль

Данные при более низких концентрациях опубликованы в работах, приведенных в табл. 1 приложения 6.3 Сводку более ранних работ, выполненных обычно с меньшей точностью, см. в [18]

- Owen B. B., Sweeton F. H., J. Am. chem. Soc., **63**, 2811 (1941).
- Campbell A. N., Patterson W. G., Canad. J. Chem., **36**, 1004 (1958).
- Campbell A. N., Debus G. H., Kartzmark E. M., Canad. J. Chem., **33**, 1508 (1955).
- Campbell A. N., Debus G. H., Kartzmark E. M., Canad. J. Chem., **34**, 1232 (1956).
- Chambers J. F., Stokes J. M., Stokes R. H., J. phys. Chem., **60**, 985 (1956).
- Chambers J. F., J. phys. Chem., **62**, 1136 (1958).
- Miller M. L., J. phys. Chem., **60**, 189 (1956).
- Mason C. M., Culvern J. B., J. Am. chem. Soc., **71**, 2387 (1949).
- Jones G., Bickford C. E., J. Am. chem. Soc., **56**, 602 (1934).
- Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **76**, 2065, (1954).
- Campbell A. N., Kartzmark E. M., Canad. J. Res., **28b**, 43 (1950); Campbell A. N., Gray A. P., Kartzmark E. M., Canad. J. Chem., **31**, 617 (1953).
- Campbell A. N., Kartzmark E. M., Bednas M. E., Herron J. T., Canad. J. Chem., **32**, 1051 (1954).
- Campbell A. N., Kartzmark E. M., Bisset D., Bednas M. E., Canad. J. Chem., **31**, 303 (1953).
- Roughton J. E., J. appl. Chem., I, S. 141 (1951).
- Calvert R., Cornelius J. A., Griffiths V. S., Stock D. I., J. phys. Chem., **62**, 47 (1958).
- Campbell A. N., Kartzmark E. M., Can. J. Chem., **30**, 128 (1952).
- Rice M. J., Kraus C. A., Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S. A.), **39**, 802 (1953).
- Int. crit. Tab., Vol. VI, 230—256.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 7.1

Значения параметров уравнения Дебая — Хюккеля — Онзагера для водных растворов 1-1-электролитов

| Температура, °С | $10^8 \frac{e^2}{\epsilon kT}$ , см | A      | $10^{-8} B$ | $B_1$  | $B_2$ |
|-----------------|-------------------------------------|--------|-------------|--------|-------|
| 0               | 6,971                               | 0,4918 | 0,3248      | 0,2211 | 29,82 |
| 5               | 7,004                               | 0,4952 | 0,3256      | 0,2227 | 35,23 |
| 10              | 7,039                               | 0,4989 | 0,3264      | 0,2243 | 41,00 |
| 15              | 7,076                               | 0,5028 | 0,3273      | 0,2261 | 47,18 |
| 18              | 7,099                               | 0,5053 | 0,3278      | 0,2271 | 51,07 |
| 20              | 7,115                               | 0,5070 | 0,3282      | 0,2280 | 53,73 |
| 25              | 7,156                               | 0,5115 | 0,3291      | 0,2300 | 60,65 |
| 30              | 7,200                               | 0,5161 | 0,3301      | 0,2321 | 67,91 |
| 35              | 7,246                               | 0,5211 | 0,3312      | 0,2343 | 75,52 |
| 38              | 7,274                               | 0,5242 | 0,3318      | 0,2357 | 80,25 |
| 40              | 7,294                               | 0,5262 | 0,3323      | 0,2366 | 83,46 |
| 45              | 7,344                               | 0,5317 | 0,3334      | 0,2391 | 91,72 |
| 50              | 7,396                               | 0,5373 | 0,3346      | 0,2416 | 100,4 |
| 55              | 7,450                               | 0,5432 | 0,3358      | 0,2443 | 109,2 |
| 60              | 7,506                               | 0,5494 | 0,3371      | 0,2470 | 118,5 |
| 65              | 7,564                               | 0,5558 | 0,3384      | 0,2499 | 127,8 |
| 70              | 7,625                               | 0,5625 | 0,3397      | 0,2529 | 137,6 |
| 75              | 7,688                               | 0,5695 | 0,3411      | 0,2560 | 147,7 |
| 80              | 7,752                               | 0,5767 | 0,3426      | 0,2593 | 158,1 |
| 85              | 7,820                               | 0,5842 | 0,3440      | 0,2627 | 168,7 |
| 90              | 7,889                               | 0,5920 | 0,3456      | 0,2662 | 179,6 |
| 95              | 7,961                               | 0,6001 | 0,3471      | 0,2698 | 190,8 |
| 100             | 8,036                               | 0,6086 | 0,3488      | 0,2736 | 202,2 |

Для многовалентных электролитов используются следующие коэффициенты:

| Тип валентности | Пример  | $\frac{ z_1 z_2  \sqrt{I}}{\sqrt{c}}$ | $\frac{\sqrt{I}}{\sqrt{c}}$ |
|-----------------|---|---------------------------------------|-----------------------------|
| 1-1             | KCl   | 1                                     | 1                           |
| 2-1             | CaCl <sub>2</sub>                               | $2\sqrt{3} = 3,464$                   | $\sqrt{3} = 1,732$          |
| 2-2             | ZnSO <sub>4</sub>                               | 8,000                                 | 2,000                       |
| 3-1             | LaCl <sub>3</sub>                               | $3\sqrt{6} = 7,350$                   | $\sqrt{6} = 2,450$          |
| 4-1             | Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>               | $4\sqrt{10} = 12,65$                  | $\sqrt{10} = 3,162$         |
| 3-2             | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | $6\sqrt{15} = 23,24$                  | $\sqrt{15} = 3,873$         |
| 3-3             | LaFe(CN) <sub>6</sub>                           | 27,00                                 | 3,000                       |

A в уравнении (9.7) [моль<sup>-1/2</sup> · л<sup>1/2</sup>]; B в уравнении (9.7) [см<sup>-1</sup> × моль<sup>-1/2</sup> · л<sup>1/2</sup>]; B<sub>1</sub> в уравнении (7.35) [моль<sup>-1/2</sup> · л<sup>1/2</sup>]; B<sub>2</sub> в уравнении (7.32) [см<sup>2</sup> · ом<sup>-1</sup> · экв<sup>-1</sup> · (л/моль)<sup>1/2</sup>].

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8.1

Значения величин  $k = 2,3026 RT/F$  и  $RT/F^2$ 

| °C  | $k$ , абс.в | $10^7 RT/F^2$ |
|-----|-------------|---------------|
| 0   | 0,054197    | 2,4381        |
| 5   | 0,055189    | 2,4827        |
| 10  | 0,056182    | 2,5273        |
| 15  | 0,057173    | 2,5719        |
| 18  | 0,057768    | 2,5987        |
| 20  | 0,058165    | 2,6166        |
| 25  | 0,059158    | 2,6612        |
| 30  | 0,060149    | 2,7058        |
| 35  | 0,061141    | 2,7505        |
| 38  | 0,061736    | 2,7772        |
| 40  | 0,062133    | 2,7951        |
| 45  | 0,063126    | 2,8397        |
| 50  | 0,064117    | 2,8843        |
| 55  | 0,065109    | 2,9290        |
| 60  | 0,066102    | 2,9736        |
| 65  | 0,067093    | 3,0182        |
| 70  | 0,068085    | 3,0629        |
| 75  | 0,069078    | 3,1075        |
| 80  | 0,070069    | 3,1521        |
| 85  | 0,071061    | 3,1967        |
| 90  | 0,072054    | 3,2414        |
| 95  | 0,073046    | 3,3860        |
| 100 | 0,074037    | 3,3306        |

Значения  $k$  в международных вольтах приведены в [1]. Значения  $RT/F^2$  в последней колонке даны в единицах  $[\text{межд. ом} \cdot \text{эВ} \cdot \text{сек}^{-1}]$ , чтобы при использовании их с величинами  $\lambda$ , выраженными в обычных единицах  $\text{см}^2 \cdot \text{межд. ом}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$ , получать коэффициенты диффузии  $[\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}]$ , например, в уравнениях (11.3) и (11.49)

1. Manov G. G., Bates R. G., Hamer W. J., Acree S. F., J. Am. Chem. Soc., 65, 1765 (1943).

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.2

*Стандартная электродвижущая сила гальванических цепей. Знак электродвижущей силы принят положительным, если правый электрод записанных цепей положителен по отношению к левому электроду (шкала молярностей)*

1. Гальваническая цепь  $H_2 | HCl | AgCl, Ag$  в различных растворителях

Таблица 1

| Вода                 |         | Вода (высокая температура) |         | Температура, °С | Диоксан |         |         |         | Метиловый спирт |         |        |        |        |        |           |
|----------------------|---------|----------------------------|---------|-----------------|---------|---------|---------|---------|-----------------|---------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| температура, °С      |         | температура, °С            |         |                 | 20%     | 45%     | 70%     | 82%     | 10%             | 20%     | 43,3%  | 64%    | 84,2%  | 94,2%  | 100%      |
| 0                    | 0,23655 | 55                         | 0,20056 | 0               | 0,21975 | 0,18938 | 0,10584 | —       | 0,22762         | 0,22022 | —      | —      | —      | —      | —         |
| 5                    | 0,23413 | 60                         | 0,19649 | 5               | 0,21677 | 0,18468 | 0,09784 | —0,0130 | 0,22547         | 0,21837 | —      | —      | —      | —      | —         |
| 10                   | 0,23142 | 70                         | 0,18782 | 10              | 0,21362 | 0,17972 | 0,08970 | —0,0246 | 0,22328         | 0,21631 | —      | —      | —      | —      | —         |
| 15                   | 0,22857 | 80                         | 0,1787  | 15              | 0,21025 | 0,17454 | 0,08123 | —0,0370 | 0,22085         | 0,21405 | 0,2010 | 0,1864 | 0,1452 | 0,0979 | 0,0014    |
| 20                   | 0,22557 | 90                         | 0,1695  | 20              | 0,20674 | 0,16916 | 0,07267 | —0,0487 | 0,21821         | 0,21155 | 0,1975 | 0,1813 | 0,1384 | 0,0908 | —0,0044   |
| 25                   | 0,22234 | 95                         | 0,1651  | 25              | 0,20303 | 0,16358 | 0,06395 | —0,0614 | 0,21535         | 0,20881 | 0,1939 | 0,1765 | 0,1319 | 0,0838 | —0,0103   |
| 30                   | 0,21904 |                            |         | 30              | 0,19914 | 0,15778 | 0,05500 | —0,0738 | 0,21220         | 0,20567 | 0,1901 | 0,1717 | 0,1252 | 0,0768 | —0,0164   |
| 35                   | 0,21565 |                            |         | 35              | 0,19505 | 0,15182 | 0,04587 | —0,0871 | 0,20892         | 0,20246 | 0,1860 | 0,1668 | 0,1184 | 0,0693 | —0,0228   |
| 40                   | 0,21208 |                            |         | 40              | 0,19080 | 0,14560 | 0,03661 | —0,1012 | 0,20550         | 0,19910 | 0,1818 | 0,1620 | 0,1114 | 0,0618 | (—0,0293) |
| 45                   | 0,20835 |                            |         | 45              | 0,18634 | 0,13925 | 0,02705 | —0,1172 | —               | —       | 0,1771 | 0,1563 | 0,1039 | 0,0539 | (—0,0361) |
| 50                   | 0,20449 |                            |         | 50              | 0,18171 | 0,13282 | 0,01746 | —       | —               | —       | —      | —      | —      | —      | —         |
| Ссылка на литературу | 1       |                            |         |                 | 2       | 2       | 3       | 4       | 5               | 5       | 6      | 6      | 6      | 6      | 6         |

| Температура,<br>°С      | Этиловый спирт |         | Изопропиловый спирт |         |         | Глицерин |         |         | 50%-ный глицерин<br>(высокая температура) |         |
|-------------------------|----------------|---------|---------------------|---------|---------|----------|---------|---------|---|---------|
|                         | 10%            | 20%     | 5%                  | 10%     | 20%     | 10%      | 30%     | 50%     | температура,<br>°С                        |         |
| 0                       | 0,22726        | 0,21606 | 0,23106             | 0,22543 | 0,21612 | 0,23075  | 0,21684 | 0,20065 | 55  | 0,15890 |
| 5                       | —              | —       | 0,22892             | 0,22365 | 0,21492 | 0,22824  | 0,21421 | 0,19760 | 60  | 0,15420 |
| 10                      | 0,22328        | 0,21367 | 0,22654             | 0,22158 | 0,21336 | 0,22557  | 0,21141 | 0,19441 | 65  | 0,14936 |
| 15                      | —              | —       | 0,22390             | 0,21922 | 0,21138 | 0,22274  | 0,20851 | 0,19103 | 70  | 0,14437 |
| 20                      | 0,21901        | 0,21013 | 0,22107             | 0,21667 | 0,20906 | 0,21970  | 0,20545 | 0,18760 | 75  | 0,13912 |
| 25                      | 0,21467        | 0,20757 | 0,21807             | 0,21383 | 0,20637 | 0,21620  | 0,20221 | 0,18398 | 80  | 0,13394 |
| 30                      | 0,21383        | 0,20587 | 0,21494             | 0,21081 | 0,20341 | 0,21315  | 0,19882 | 0,18015 | 85  | 0,12838 |
| 35                      | —              | —       | 0,21164             | 0,20754 | 0,20009 | 0,20965  | 0,19521 | 0,17618 | 90  | 0,12280 |
| 40                      | 0,20783        | 0,19962 | 0,20809             | 0,20410 | 0,19652 | 0,20600  | 0,19140 | 0,17202 |   |         |
| 45                      | —              | —       | —                   | —       | —       | —        | —       | 0,16780 |   |         |
| 50                      | —              | —       | —                   | —       | —       | —        | —       | 0,16341 |   |         |
| Ссылка<br>на литературу | 7              | 7       | 8                   | 8       | 8       | 9        | 9       | 10      |   |         |

Гальваническая цепь  $H_2 | HCl | AgCl, Ag$  при 25°

| Содержание растворителя, % | Ацетон              | 2,3-Бутил-ленгликоль | Этиловый спирт       | Этилен-гликоль      | Фруктоза            | Глюкоза             | Глицерин            | Метиловый спирт | n-Пропиловый спирт | Пропилен-гликоль    |
|----------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------------------|
| 4,92                       | —                   | —                    | —                    | —                   | —                   | —                   | 0,21960             | —               | —                  | —                   |
| 5                          | 0,2190              | —                    | —                    | 0,2190 <sub>5</sub> | 0,2190 <sub>0</sub> | 0,2186 <sub>3</sub> | —                   | —               | —                  | —                   |
| 10                         | 0,2156 <sub>5</sub> | 0,2144               | —                    | 0,2163 <sub>5</sub> | 0,2150 <sub>2</sub> | 0,2141 <sub>9</sub> | —                   | —               | 0,2141             | 0,2150 <sub>5</sub> |
| 15                         | —                   | —                    | —                    | 0,2133 <sub>0</sub> | —                   | —                   | —                   | —               | —                  | —                   |
| 20                         | 0,2079 <sub>5</sub> | 0,2063               | —                    | 0,2102 <sub>0</sub> | —                   | 0,2045 <sub>1</sub> | —                   | 0,2094          | 0,2066             | 0,2077 <sub>5</sub> |
| 21,2                       | —                   | —                    | —                    | —                   | —                   | —                   | 0,2082 <sub>5</sub> | —               | —                  | —                   |
| 30                         | —                   | —                    | 0,2003 <sub>3</sub>  | 0,2036 <sub>0</sub> | —                   | 0,1935 <sub>5</sub> | —                   | —               | —                  | —                   |
| 40                         | 0,1859 <sub>5</sub> | —                    | 0,1945 <sub>4</sub>  | 0,1972 <sub>0</sub> | —                   | —                   | —                   | 0,1968          | —                  | —                   |
| 50                         | —                   | —                    | 0,1858 <sub>8</sub>  | —                   | —                   | —                   | —                   | —               | —                  | —                   |
| 60                         | —                   | —                    | —                    | 0,1807 <sub>0</sub> | —                   | —                   | —                   | 0,1818          | —                  | —                   |
| 80                         | —                   | —                    | —                    | —                   | —                   | —                   | —                   | 0,1492          | —                  | —                   |
| 90                         | —                   | —                    | —                    | —                   | —                   | —                   | —                   | 0,1135          | —                  | —                   |
| 100                        | —                   | —                    | -0,0813 <sub>8</sub> | —                   | —                   | —                   | —                   | -0,0099         | —                  | —                   |
| Ссылка на литературу       | 11                  | 12                   | 13, 14               | 12, 15              | 16                  | 17                  | 18                  | 19, 20          | 21                 | 12                  |

Метиэтилкетон (10%) 0,2153<sub>5</sub>в, (20%) 0,2078<sub>8</sub> [13а].

Триэтиленгликоль (10%) 0,2161<sub>5</sub>в, (20%) 0,209<sub>4</sub>в [13а].

Фруктоза (17%) 0,2088<sub>6</sub>в, (25%) 0,2020<sub>6</sub>в [16а].

Изопропиловый спирт (100%)—0,109<sub>8</sub>; n-бутиловый спирт (100%)—0,132<sub>8</sub>; изобутиловый спирт (100%)—0,134<sub>8</sub>; изоамиловый спирт (100%)—0,134<sub>8</sub>; безинловый спирт (100%)—0,163<sub>8</sub> [40].

Формамид (100%)—0,204<sub>8</sub> [41].

Уксусная кислота (100%) при 35°—0,6208<sub>4</sub>в.

Муравьиная кислота (100%) при 35°—0,1302<sub>2</sub>в [22].

Продолжение табл. 1

2. Гальваническая цепь  $\text{H}_2 | \text{HBr} | \text{AgBr}, \text{Ag} (E_1^0)$   
или  $\text{H}_2 | \text{HJ} | \text{AgJ}, \text{Ag} (E_2^0)$  [23]

| Температура, °C | 0        | 5        | 10       | 15       | 20       | 25       |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $E_1^0$         | 0,08163  | 0,07991  | 0,07802  | 0,07595  | 0,07372  | 0,07131  |
| $E_2^0$         | —        | —0,14712 | —0,14805 | —0,14920 | —0,15062 | —0,15225 |
| Температура, °C | 30       | 35       | 40       | 45       | 50       |          |
| $E_1^0$         | 0,06872  | 0,06597  | 0,06304  | 0,05995  | 0,05667  | —        |
| $E_2^0$         | —0,15396 | —0,15586 | —0,15787 | —        | —        | —        |

Для первой цепи в метиловом спирте при  $25^\circ E^0 = -0,1328$  [24],  
в этиловом спирте при  $35^\circ E_1^0 = -0,06895$  и  $E_2^0 = -0,2404$  [25].

3. Гальваническая цепь  $\text{H}_2 | \text{HX} | \text{HgX}, \text{Hg}$ , где X — хлор, бром или иод

X = Cl,  $E^0 = 0,26796$  при  $25^\circ$  [26].

В температурном интервале  $0-60^\circ$ :

$$E^0 = 0,26647 - 3,465 \cdot 10^{-4} (t - 30) - 2,87 \cdot 10^{-6} (t - 30)^2 + 8,5 \cdot 10^{-9} (t - 30)^3 \quad [27].$$

В смесях метанола с водой (x — вес. % метанола) [28]

| x     | 20,22  | 43,12  | 68,33  | 97,29  |
|-------|--------|--------|--------|--------|
| $E^0$ | 0,2545 | 0,2415 | 0,2173 | 0,1027 |

X = Br,  $E^0 = 0,13956$  при  $25^\circ$  [29].

X = J,  $E^0 = -0,0405$  при  $25^\circ$  [30].

4. Гальваническая цепь  $\text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$  [31]

| Температура, °C | 0       | 5       | 10      | 15      | 20      | 25      | 30      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $E^0$           | 0,63495 | 0,63097 | 0,62704 | 0,62307 | 0,61930 | 0,61515 | 0,61107 |
| Температура, °C | 35      | 40      | 45      | 50      | 55      | 60      | —       |
| $E^0$           | 0,60701 | 0,60305 | 0,59900 | 0,59487 | 0,59051 | 0,58659 | —       |

Продолжение табл 1

Для этой же цепи в метиловом спирте [32]:

| Температура, °С | 20     | 25     | 30     | 35     | — | — | — |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|---|---|---|
| $E^0$           | 0,5443 | 0,5392 | 0,5351 | 0,5318 | — | — | — |

и в смесях воды с этиленгликолем ( $x$  — вес. % этиленгликоля) [33]:

| $x$   | 5      | 10     | 20     | 30     |
|-------|--------|--------|--------|--------|
| $E^0$ | 0,6095 | 0,6077 | 0,6026 | 0,5982 |

5. Гальваническая цепь  $H_2 | H_2SO_4 | PbSO_4, PbO_2 (Pt)^a$  [34]

| Температура, °С | 0       | 5       | 10      | 15      | 20      | 25      | 30      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $E^0$           | 1,67694 | 1,67846 | 1,67998 | 1,68159 | 1,68322 | 1,68488 | 1,68671 |
| Температура, °С | 35      | 40      | 45      | 50      | 55      | 60      | —       |
| $E^0$           | 1,68847 | 1,69036 | 1,69231 | 1,69436 | 1,69649 | 1,69861 | —       |

<sup>a</sup> См. также [42].

6. Гальваническая цепь  $M_xHg | MX_2 | AgX, Ag$

$M$  — цинк или кадмий;  $X$  — хлор, бром или иод

| Температура, °С | $ZnCl_2$ | $ZnBr_2$ | $ZnI_2$ | $CdCl_2$ | $CdBr_2$ |
|-----------------|----------|----------|---------|----------|----------|
| 0               | —        | —        | —       | 0,58151  | —        |
| 5               | —        | —        | 0,6176  | 0,58039  | 0,4250   |
| 10              | 0,99617  | —        | 0,6161  | 0,57900  | 0,4248   |
| 15              | 0,99192  | —        | 0,6145  | 0,57755  | 0,4243   |
| 20              | 0,98849  | 0,83684  | 0,6126  | 0,57581  | 0,4236   |



Продолжение табл. 1

| Температура,<br>°C      | ZnCl <sub>2</sub> | ZnBr <sub>2</sub> | ZnI <sub>2</sub> | CdCl <sub>2</sub> | CdBr <sub>2</sub> |
|-------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 25                      | 0,98485           | 0,83388           | 0,6105           | 0,57390           | 0,4227            |
| 30                      | 0,98103           | 0,83084           | 0,6083           | 0,57175           | 0,4215            |
| 35                      | 0,97702           | 0,82766           | 0,6059           | 0,56955           | 0,4201            |
| 40                      | 0,97281           | 0,82430           | 0,6033           | 0,56730           | 0,4185            |
| Ссылка на<br>литературу | 35                | 36                | 37               | 38                | 39                |

- Bates R. G., Bowers V. E., J Res Nat. Bur. Stand., **53**, 283 (1954).  
Данные Харнеда и Элерса [Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem. Soc., **54**, 1350 (1931)], пересчитанные со значениями констант, входящих в  $k$ , приведенных у Берджа, отличаются от данных Бэйтса и Бауэрса в среднем менее чем на 0,1 мв; данные Харнеда и Пэкстона [Harned H. S., Paxton T. R., J. Phys. Chem., **57**, 531 (1953)] — менее чем на 0,05 мв.
- Harned H. S., J. Am. chem. Soc., **60**, 336 (1938).
- Harned H. S., Calmon C., J. Am. chem. Soc., **60**, 2130 (1938).
- Harned H. S., Walker F., Calmon C., J. Am. chem. Soc., **61**, 44 (1939); Danyluk S. S., Taniguchi H., Janz G. J., J. phys. Chem., **61**, 1679 (1957).
- Harned H. S., Thomas H. C., J. Am. chem. Soc., **57**, 1666 (1935).
- Austin J. M., Hunt A. H., Johnson F. A., Parton H. N., частное сообщение.
- Patterson A., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **64**, 1478 (1942).
- Moore R. L., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **69**, 1076 (1947).  
Харнед и Аллен нашли для изопропилового спирта при 25°  $E^0 = 0,2060$  в [Harned H. S., Allen D. S., J. phys. Chem., **58**, 191 (1954)].
- Knight S. B., Crockford H. D., James F. W., J. phys. Chem., **57**, 463 (1953).
- Harned H. S., Nestler F. H. M., J. Am. chem. Soc., **68**, 665 (1946).
- Feakins D., French C. M., J. chem. Soc., 3168 (1956).
- 11a Feakins D., French C. M., J. chem. Soc., 2284 (1957).
- Claussen B. H., French C. M., Trans. Faraday Soc., **51**, 1124 (1955).
- Harned H. S., Allen D. S., J. phys. Chem., **58**, 191 (1954).

14. Taniguchi H, Janz G. J, J. phys Chem, **61**, 688 (1957);  
Мукерджи нашел в 100%-ном этаноле при 35°  $E^0 = 0,00977$  в  
[Mukherjee L. M, J. phys. Chem., **58**, 1042 (1954)].
- 15 Knight S B., Masi J. F., Roesel D, J. Am. chem. Soc, **68**,  
661 (1946); Crockford H. D., Knight S B, Staton H. A, J.  
Am. chem. Soc, **72**, 2164 (1950).
16. Crockford H. D, Sakhnovsky A A., J. Am. chem. Soc., **73**,  
4177 (1951)
- 16a. Crockford H. D., Little W F., Wood W A., J. phys Chem.,  
**61**, 1674 (1957).
- 17 Williams J. P., Knight S B, Crockford H. D, J Am. chem  
Soc, **72**, 1277 (1950).
18. Lacasse W. W, Z. phys. Chem, **121**, 254 (1926)
19. Oiwa I. T, J. phys. Chem, **60**, 754 (1956).
20. Koskikallio J, Suomen Kem, **30b**, 38, 43, III (1957).
- 21 Claussen B H, French C. M, Trans Faraday Soc, **51**, 708  
(1955).
22. Mukherjee L. M., J Am chem. Soc., **79**, 4040 (1957)
23. Harned H S., Donelson J. G., J. Am. chem. Soc, **59**, 1280 (1937);  
Owen B. B, J. Am. chem. Soc, **57**, 1526 (1935).
- 24 Kanning E W, Campbell A W., J Am. chem Soc., **64**, 517  
(1942).
- 25 Mukherjee L. M., J. phys. Chem., **60**, 974 (1956).
26. Hills G. J, Ives D. J. G., J. chem. Soc., 318 (1951).
27. Grzybowski A K, J. phys Chem., **62**, 550 (1958).
28. Schwabe K, Ziegenbalg S., Z. Elektrochem., **62**, 172 (1958).
29. Larson W. D, J. Am. chem. Soc, **62**, 765 (1940); Dakin T. W.,  
Ewing D. T., J Am. chem. Soc, **62**, 2280 (1940).
- 30 Bates R. G, Vosburgh W. C., J. Am. chem. Soc, **59**, 1188 (1937).
31. Harned H S, Hamer W J, J Am chem. Soc., **57**, 27 (1935).
32. Kanning E. W, Bowman M. G, J. Am. chem. Soc, **68**, 2042 (1946).
33. French C M, Hussain Ch. F., J chem. Soc., 2211 (1955).
34. Hamer W. J, J. Am. chem. Soc., **57**, 9 (1935).
35. Robinson R. A, Stokes R. H., Trans. Faraday Soc, **36**, 740  
(1940).
- 36 Stokes R. H., Stokes J. M., Trans. Faraday Soc, **41**, 688 (1945).
37. Bates R. G, J Amer, chem Soc., **60**, 2983 (1938).
38. Harned H. S., Fitzgerald M. E, J. Am. chem. Soc., **58**, 2624  
(1936); Treumann W. B, Ferris L M, J Am. chem Soc, **80**,  
5048 (1958).
- 39 Bates R. G., J. Am chem. Soc., **61**, 308 (1939).
- 40 Измайлов Н. А, Александров В. В, ЖФХ, **31**, 2619 (1957).
41. Mandel M, Dectroly P, Nature, Lond., **182**, 794 (1958)
42. Beck W. H, Singh K. P., Wynne-Jones W. F K, Trans.  
Faraday Soc., **55** (1959) 331,

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8.3

*Активность воды, осмотический коэффициент, коэффициент активности и относительное молярное понижение давления пара в растворах хлоридов натрия и калия при 25°*

| m   | Хлористый натрий |           |                  |                        | Хлористый калий |           |                  |                        |
|-----|------------------|-----------|------------------|------------------------|-----------------|-----------|------------------|------------------------|
|     | $a_w^a$          | $\varphi$ | $1 + \lg \gamma$ | $\frac{p^0 - p}{Mp^0}$ | $a_w$           | $\varphi$ | $1 + \lg \gamma$ | $\frac{p^0 - p}{Mp^0}$ |
| 0,1 | 0,996646         | 0,9324    | 0,8912           | 0,03354                | 0,996668        | 0,9266    | 0,8864           | 0,03332                |
| 0,2 | 0,993360         | 0,9245    | 0,8661           | 0,03320                | 0,993443        | 0,9130    | 0,8562           | 0,03279                |
| 0,3 | 0,99009          | 0,9215    | 0,8511           | 0,03303                | 0,99025         | 0,9063    | 0,8373           | 0,03250                |
| 0,4 | 0,98682          | 0,9203    | 0,8406           | 0,03295                | 0,98709         | 0,9017    | 0,8233           | 0,03228                |
| 0,5 | 0,98355          | 0,9209    | 0,8332           | 0,03290                | 0,98394         | 0,8989    | 0,8124           | 0,03212                |
| 0,6 | 0,98025          | 0,9230    | 0,8278           | 0,03292                | 0,98078         | 0,8976    | 0,8038           | 0,03203                |
| 0,7 | 0,97692          | 0,9257    | 0,8240           | 0,03296                | 0,97763         | 0,8970    | 0,7967           | 0,03196                |
| 0,8 | 0,97359          | 0,9288    | 0,8211           | 0,03301                | 0,97448         | 0,8970    | 0,7907           | 0,03190                |
| 0,9 | 0,97023          | 0,9320    | 0,8190           | 0,03308                | 0,97133         | 0,8971    | 0,7854           | 0,03186                |
| 1,0 | 0,96686          | 0,9355    | 0,8175           | 0,03314                | 0,96818         | 0,8974    | 0,7809           | 0,03182                |
| 1,2 | 0,9601           | 0,9428    | 0,8158           | 0,03325                | 0,9619          | 0,8986    | 0,7733           | 0,03175                |
| 1,4 | 0,9532           | 0,9513    | 0,8159           | 0,03343                | 0,9556          | 0,9010    | 0,7676           | 0,03171                |
| 1,6 | 0,9461           | 0,9616    | 0,8178           | 0,03369                | 0,9492          | 0,9042    | 0,7634           | 0,03175                |
| 1,8 | 0,9389           | 0,9723    | 0,8208           | 0,03394                | 0,9428          | 0,9081    | 0,7603           | 0,03178                |
| 2,0 | 0,9316           | 0,9833    | 0,8245           | 0,03420                | 0,9364          | 0,9124    | 0,7580           | 0,03180                |
| 2,2 | 0,9242           | 0,9948    | 0,8291           | 0,03445                | 0,9299          | 0,9168    | 0,7564           | 0,03186                |
| 2,4 | 0,9166           | 1,0068    | 0,8344           | 0,03475                | 0,9234          | 0,9214    | 0,7554           | 0,03192                |
| 2,6 | 0,9089           | 1,0192    | 0,8402           | 0,03504                | 0,9169          | 0,9264    | 0,7549           | 0,03198                |
| 2,8 | 0,9011           | 1,0321    | 0,8466           | 0,03532                | 0,9103          | 0,9315    | 0,7548           | 0,03204                |
| 3,0 | 0,8932           | 1,0453    | 0,8535           | 0,03560                | 0,9037          | 0,9367    | 0,7550           | 0,03210                |
| 3,2 | 0,8851           | 1,0587    | 0,8608           | 0,03591                | 0,8971          | 0,9421    | 0,7557           | 0,03216                |
| 3,4 | 0,8769           | 1,0725    | 0,8684           | 0,03621                | 0,8904          | 0,9477    | 0,7567           | 0,03223                |
| 3,6 | 0,8686           | 1,0867    | 0,8766           | 0,03650                | 0,8837          | 0,9571    | 0,7578           | 0,03230                |
| 3,8 | 0,8600           | 1,1013    | 0,8852           | 0,03684                | 0,8770          | 0,9588    | 0,7593           | 0,03237                |
| 4,0 | 0,8515           | 1,1158    | 0,8939           | 0,03713                | 0,8702          | 0,9647    | 0,7610           | 0,03245                |
| 4,2 | 0,8428           | 1,1306    | 0,9029           | 0,03743                | 0,8634          | 0,9707    | 0,7629           | 0,03252                |
| 4,4 | 0,8339           | 1,1456    | 0,9122           | 0,03775                | 0,8566          | 0,9766    | 0,7649           | 0,03259                |
| 4,6 | 0,8250           | 1,1608    | 0,9218           | 0,03804                | 0,8498          | 0,9824    | 0,7670           | 0,03266                |
| 4,8 | 0,8160           | 1,1761    | 0,9315           | 0,03833                | 0,8429          | 0,9883    | 0,7693           | 0,03273                |
| 5,0 | 0,8068           | 1,1916    | 0,9415           | 0,03864                | —               | —         | —                | —                      |
| 5,2 | 0,7976           | 1,2072    | 0,9517           | 0,03892                | —               | —         | —                | —                      |
| 5,4 | 0,7883           | 1,2229    | 0,9620           | 0,03920                | —               | —         | —                | —                      |
| 5,6 | 0,7788           | 1,2389    | 0,9726           | 0,03950                | —               | —         | —                | —                      |
| 5,8 | 0,7693           | 1,2548    | 0,9833           | 0,03977                | —               | —         | —                | —                      |
| 6,0 | 0,7598           | 1,2706    | 0,9940           | 0,04003                | —               | —         | —                | —                      |

<sup>a</sup> Давление пара в столбцах 2, 5, 6 и 9 вычислено по давлению пара чистой воды при 25°  $p^0 = 23,753$  мм рт. ст.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8.4

*Активность воды, осмотический коэффициент и коэффициент активности в растворах серной кислоты при 25°*

| $m$  | $a_w$   | $\varphi$ | $\gamma$ | $m$  | $a_w$    | $\varphi$ | $\gamma$ |
|------|---------|-----------|----------|------|----------|-----------|----------|
| 0,1  | 0,99633 | 0,680     | 0,2655   | 19,0 | 0,0925   | 2,318     | 1,771    |
| 0,2  | 0,99281 | 0,668     | 0,2090   | 20,0 | 0,0796   | 2,341     | 1,940    |
| 0,3  | 0,98923 | 0,668     | 0,1826   | 21,0 | 0,0686   | 2,361     | 2,114    |
| 0,5  | 0,98190 | 0,676     | 0,1557   | 22,0 | 0,0589   | 2,381     | 2,300    |
| 0,7  | 0,97427 | 0,689     | 0,1417   | 23,0 | 0,0506   | 2,401     | 2,495    |
| 1,0  | 0,96176 | 0,721     | 0,1316   | 24,0 | 0,0441   | 2,407     | 2,666    |
| 1,5  | 0,93872 | 0,780     | 0,1263   | 26,0 | 0,0331   | 2,426     | 3,040    |
| 2,0  | 0,91261 | 0,846     | 0,1276   | 28,0 | 0,0250   | 2,438     | 3,423    |
| 2,5  | 0,8836  | 0,916     | 0,1331   | 30,0 | 0,0191   | 2,441     | 3,792    |
| 3,0  | 0,8516  | 0,991     | 0,1422   | 32,0 | 0,01472  | 2,439     | 4,152    |
| 3,5  | 0,8166  | 1,071     | 0,1547   | 34,0 | 0,01148  | 2,431     | 4,493    |
| 4,0  | 0,7799  | 1,150     | 0,1700   | 36,0 | 0,00900  | 2,421     | 4,828    |
| 4,5  | 0,7422  | 1,226     | 0,1875   | 38,0 | 0,00711  | 2,408     | 5,145    |
| 5,0  | 0,7032  | 1,303     | 0,2081   | 40,0 | 0,00575  | 2,386     | 5,406    |
| 5,5  | 0,6643  | 1,376     | 0,2312   | 42,0 | 0,00467  | 2,364     | 5,656    |
| 6,0  | 0,6259  | 1,445     | 0,2567   | 44,0 | 0,00381  | 2,342     | 5,891    |
| 6,5  | 0,5879  | 1,512     | 0,2852   | 46,0 | 0,00315  | 2,317     | 6,097    |
| 7,0  | 0,5509  | 1,576     | 0,3166   | 48,0 | 0,00262  | 2,291     | 6,278    |
| 7,5  | 0,5152  | 1,636     | 0,350    | 50,0 | 0,00220  | 2,265     | 6,443    |
| 8,0  | 0,4814  | 1,691     | 0,386    | 52,0 | 0,001855 | 2,238     | 6,586    |
| 8,5  | 0,4488  | 1,744     | 0,426    | 54,0 | 0,001585 | 2,209     | 6,700    |
| 9,0  | 0,4180  | 1,793     | 0,467    | 56,0 | 0,001355 | 2,182     | 6,817    |
| 9,5  | 0,3886  | 1,841     | 0,512    | 58,0 | 0,001168 | 2,154     | 6,906    |
| 10,0 | 0,3612  | 1,884     | 0,559    | 60,0 | 0,001010 | 2,127     | 6,982    |
| 11,0 | 0,3111  | 1,954     | 0,661    | 62,0 | 0,000882 | 2,099     | 7,045    |
| 12,0 | 0,2681  | 2,030     | 0,770    | 64,0 | 0,000774 | 2,071     | 7,091    |
| 13,0 | 0,2306  | 2,088     | 0,888    | 66,0 | 0,000684 | 2,043     | 7,125    |
| 14,0 | 0,1980  | 2,149     | 1,017    | 68,0 | 0,000606 | 2,016     | 7,153    |
| 15,0 | 0,1698  | 2,187     | 1,154    | 70,0 | 0,000537 | 1,990     | 7,171    |
| 16,0 | 0,1456  | 2,228     | 1,300    | 72,0 | 0,000480 | 1,964     | 7,181    |
| 17,0 | 0,1252  | 2,262     | 1,450    | 74,0 | 0,000430 | 1,938     | 7,184    |
| 18,0 | 0,1076  | 2,292     | 1,608    | 76,0 | 0,000387 | 1,913     | 7,182    |

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8.5

*Активность воды, осмотический коэффициент и коэффициент активности в растворах хлористого кальция при 25°*

| $m$ | $a_w$   | $\varphi$ | $\gamma$ | $m$  | $a_w$  | $\varphi$ | $\gamma$ |
|-----|---------|-----------|----------|------|--------|-----------|----------|
| 0,1 | 0,99540 | 0,854     | 0,518    | 3,0  | 0,7494 | 1,779     | 1,483    |
| 0,2 | 0,99073 | 0,862     | 0,472    | 3,5  | 0,6875 | 1,981     | 2,078    |
| 0,3 | 0,98590 | 0,876     | 0,455    | 4,0  | 0,6239 | 2,182     | 2,934    |
| 0,4 | 0,98086 | 0,894     | 0,448    | 4,5  | 0,5602 | 2,383     | 4,17     |
| 0,5 | 0,97552 | 0,917     | 0,448    | 5,0  | 0,4988 | 2,574     | 5,89     |
| 0,6 | 0,96998 | 0,940     | 0,453    | 5,5  | 0,4425 | 2,743     | 8,18     |
| 0,7 | 0,96423 | 0,963     | 0,460    | 6,0  | 0,3916 | 2,891     | 11,11    |
| 0,8 | 0,95818 | 0,988     | 0,470    | 6,5  | 0,3482 | 3,003     | 14,53    |
| 0,9 | 0,95174 | 1,017     | 0,484    | 7,0  | 0,3117 | 3,081     | 18,28    |
| 1,0 | 0,94504 | 1,046     | 0,500    | 7,5  | 0,2815 | 3,127     | 22,13    |
| 1,2 | 0,93072 | 1,107     | 0,539    | 8,0  | 0,2561 | 3,151     | 26,02    |
| 1,4 | 0,91521 | 1,171     | 0,587    | 8,5  | 0,2337 | 3,165     | 30,1     |
| 1,6 | 0,8986  | 1,237     | 0,644    | 9,0  | 0,2139 | 3,171     | 34,2     |
| 1,8 | 0,8808  | 1,305     | 0,712    | 9,5  | 0,1963 | 3,171     | 38,5     |
| 2,0 | 0,8618  | 1,376     | 0,792    | 10,0 | 0,1804 | 3,169     | 43,0     |
| 2,5 | 0,8091  | 1,568     | 1,063    |      |        |           |          |

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8.6

*Активность воды, осмотический коэффициент и коэффициент активности в растворах тростникового сахара при 25°*

| $m$ | $a_w$   | $\varphi$ | $\gamma$ | $m$ | $a_w$   | $\varphi$ | $\gamma$ |
|-----|---------|-----------|----------|-----|---------|-----------|----------|
| 0,1 | 0,99819 | 1,008     | 1,017    | 1,6 | 0,96740 | 1,150     | 1,335    |
| 0,2 | 0,99634 | 1,017     | 1,034    | 1,8 | 0,96280 | 1,169     | 1,387    |
| 0,3 | 0,99448 | 1,024     | 1,051    | 2,0 | 0,95807 | 1,189     | 1,442    |
| 0,4 | 0,99258 | 1,033     | 1,068    | 2,5 | 0,94569 | 1,240     | 1,590    |
| 0,5 | 0,99067 | 1,041     | 1,085    | 3,0 | 0,93276 | 1,288     | 1,751    |
| 0,6 | 0,98872 | 1,050     | 1,105    | 3,5 | 0,91933 | 1,334     | 1,924    |
| 0,7 | 0,98672 | 1,060     | 1,125    | 4,0 | 0,90567 | 1,375     | 2,101    |
| 0,8 | 0,98472 | 1,068     | 1,144    | 4,5 | 0,8917  | 1,414     | 2,310    |
| 0,9 | 0,98267 | 1,079     | 1,165    | 5,0 | 0,8776  | 1,450     | 2,481    |
| 1,0 | 0,98059 | 1,088     | 1,188    | 5,5 | 0,8634  | 1,482     | 2,680    |
| 1,2 | 0,97634 | 1,108     | 1,233    | 6,0 | 0,8493  | 1,511     | 2,878    |
| 1,4 | 0,97193 | 1,129     | 1,283    |     |         |           |          |

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.7

*Моляльный коэффициент активности солей при температуре замерзания раствора*

| <i>m</i>             | LiCl  | LiBr  | LiNO <sub>3</sub> | LiClO <sub>3</sub> | LiClO <sub>4</sub> | LiHCO <sub>3</sub> | LiC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | NaCl  | NaBr  | NaNO <sub>3</sub> | NaClO <sub>3</sub> |
|----------------------|-------|-------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|-------|-------|-------------------|--------------------|
| 0,001                | 0,964 | 0,967 | 0,967             | 0,967              | 0,968              | 0,967              | 0,967  | 0,967 | 0,968 | 0,967             | 0,967              |
| 0,002                | 0,950 | 0,955 | 0,955             | 0,955              | 0,956              | 0,954              | 0,954  | 0,955 | 0,957 | 0,954             | 0,954              |
| 0,005                | 0,924 | 0,934 | 0,932             | 0,932              | 0,933              | 0,935              | 0,931  | 0,932 | 0,937 | 0,931             | 0,930              |
| 0,01                 | 0,899 | 0,891 | 0,910             | 0,911              | 0,915              | 0,907              | 0,908  | 0,909 | 0,917 | 0,906             | 0,905              |
| 0,02                 | 0,870 | 0,886 | 0,882             | 0,884              | 0,890              | 0,876              | 0,878  | 0,880 | 0,891 | 0,874             | 0,873              |
| 0,05                 | 0,826 | 0,847 | 0,839             | 0,843              | 0,853              | 0,827              | 0,832  | 0,831 | 0,847 | 0,818             | 0,819              |
| 0,1                  | 0,791 | 0,817 | 0,804             | 0,810              | 0,825              | 0,784              | 0,794  | 0,787 | 0,808 | 0,765             | 0,769              |
| 0,2                  | 0,760 | 0,793 | 0,772             | 0,782              | 0,805              | 0,739              | 0,758  | 0,740 | 0,765 | 0,701             | 0,711              |
| 0,3                  | 0,748 | 0,787 | 0,758             | 0,771              | 0,804              | 0,714              | 0,742  | 0,712 | 0,741 | 0,659             | 0,673              |
| 0,4                  | 0,744 | 0,788 | 0,752             | 0,768              | 0,810              | 0,697              | 0,733  | 0,693 | 0,726 | 0,627             | 0,645              |
| 0,5                  | 0,745 | 0,795 | 0,751             | 0,769              | 0,821              | 0,686              | 0,729  | 0,678 | 0,714 | 0,601             | 0,621              |
| 0,6                  | 0,748 | 0,805 | 0,752             | 0,773              | 0,835              | 0,677              | 0,728  | 0,666 | 0,705 | 0,578             | 0,602              |
| 0,7                  | 0,755 | 0,818 | 0,755             | 0,780              | 0,852              | 0,672              | 0,730  | 0,657 | 0,699 | 0,559             | 0,585              |
| 0,8                  | 0,763 | 0,832 | 0,760             | 0,788              | 0,871              | 0,667              | 0,732  | 0,650 | 0,695 | 0,542             | 0,569              |
| 0,9                  | 0,773 | 0,849 | 0,766             | 0,798              | 0,891              | 0,663              | 0,736  | 0,643 | 0,691 | 0,526             | 0,556              |
| 1,0                  | 0,784 | 0,867 | 0,772             | 0,809              | 0,913              | 0,660              | 0,742  | 0,639 | 0,688 | 0,512             | 0,544              |
| 1,1                  | 0,797 | 0,886 | 0,780             | 0,820              | 0,936              | 0,658              | 0,749  | 0,634 | 0,686 | 0,499             | 0,534              |
| Ссылка на литературу | 1     | 1     | 2                 | 3                  | 3                  | 4                  | 4  | 1     | 1     | 2                 | 3                  |

Продолжение прилож. 8.7

| <i>m</i>             | NaClO <sub>4</sub> | NaHCO <sub>3</sub> | NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | KCl   | KBr   | KNO <sub>3</sub> | KClO <sub>3</sub> | KClO <sub>4</sub> | KHCO <sub>3</sub> | KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | NH <sub>4</sub> Cl |
|----------------------|--------------------|--------------------|--|-------|-------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---|--------------------|
| 0,001                | 0,967              | 0,967              | 0,967  | 0,967 | 0,967 | 0,966            | 0,968             | 0,965             | 0,967             | 0,967   | 0,961              |
| 0,002                | 0,953              | 0,954              | 0,954  | 0,954 | 0,954 | 0,953            | 0,956             | 0,951             | 0,955             | 0,955   | 0,944              |
| 0,005                | 0,929              | 0,932              | 0,932  | 0,930 | 0,931 | 0,927            | 0,933             | 0,923             | 0,933             | 0,932   | 0,911              |
| 0,01                 | 0,904              | 0,909              | 0,910  | 0,905 | 0,906 | 0,899            | 0,908             | 0,893             | 0,911             | 0,910   | 0,880              |
| 0,02                 | 0,873              | 0,880              | 0,882  | 0,874 | 0,876 | 0,862            | 0,874             | 0,852             | 0,882             | 0,882   | 0,845              |
| 0,05                 | 0,821              | 0,833              | 0,841  | 0,821 | 0,824 | 0,794            | 0,810             | —                 | 0,837             | 0,841   | 0,790              |
| 0,1                  | 0,773              | 0,792              | 0,808  | 0,773 | 0,778 | 0,726            | 0,745             | —                 | 0,796             | 0,810   | 0,742              |
| 0,2                  | 0,720              | 0,748              | 0,778  | 0,720 | 0,726 | 0,642            | 0,665             | —                 | 0,755             | 0,783   | 0,689              |
| 0,3                  | 0,686              | 0,722              | 0,766  | 0,687 | 0,694 | 0,584            | —                 | —                 | 0,732             | 0,774   | 0,658              |
| 0,4                  | 0,662              | 0,704              | 0,760  | 0,663 | 0,670 | 0,540            | —                 | —                 | 0,717             | 0,772   | 0,636              |
| 0,5                  | 0,640              | 0,691              | 0,759  | 0,645 | 0,652 | 0,504            | —                 | —                 | 0,707             | 0,775   | 0,619              |
| 0,6                  | 0,623              | 0,681              | 0,760  | 0,630 | 0,638 | 0,473            | —                 | —                 | 0,699             | 0,781   | 0,606              |
| 0,7                  | 0,609              | 0,673              | 0,762  | 0,618 | 0,625 | 0,446            | —                 | —                 | 0,693             | 0,788   | 0,596              |
| 0,8                  | 0,597              | 0,666              | 0,766  | 0,607 | 0,615 | 0,423            | —                 | —                 | 0,689             | 0,797   | 0,587              |
| 0,9                  | 0,586              | 0,661              | 0,774  | 0,597 | 0,606 | 0,403            | —                 | —                 | 0,686             | 0,808   | 0,579              |
| 1,0                  | 0,576              | 0,656              | 0,781  | 0,589 | 0,598 | 0,393            | —                 | —                 | 0,684             | 0,819   | 0,572              |
| 1,1                  | 0,567              | 0,653              | 0,789  | 0,594 | 0,590 | —                | —                 | —                 | 0,680             | 0,831   | 0,567              |
| Ссылка на литературу | 3                  | 4                  | 4  | 1     | 1     | 2                | 3                 | 3                 | 4                 | 4   | 5                  |

Продолжение прилож. 8.7

| m                    | NH <sub>4</sub> Br | NH <sub>4</sub> Cl | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> Cl | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NHCl | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |
|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------------|--|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 0,001                | 0,964              | 0,962              | 0,959                           | 0,961                              | 0,959  | 0,955                                | 0,901                              | 0,900                              | 0,900                              | 0,897                              |
| 0,002                | 0,936              | 0,946              | 0,942                           | 0,943                              | 0,941  | 0,932                                | 0,869                              | 0,869                              | 0,871                              | 0,864                              |
| 0,005                | 0,901              | 0,917              | 0,912                           | 0,909                              | 0,904  | 0,888                                | 0,814                              | 0,814                              | 0,815                              | 0,805                              |
| 0,01                 | 0,870              | 0,889              | 0,882                           | 0,877                              | 0,869  | 0,842                                | 0,764                              | 0,763                              | 0,763                              | 0,751                              |
| 0,02                 | 0,834              | 0,856              | 0,844                           | 0,838                              | 0,827  | 0,789                                | 0,707                              | 0,706                              | 0,706                              | 0,689                              |
| 0,05                 | 0,780              | 0,804              | 0,783                           | 0,778                              | 0,762  | 0,715                                | 0,633                              | 0,633                              | 0,630                              | 0,602                              |
| 0,1                  | 0,733              | 0,760              | 0,726                           | 0,729                              | 0,708  | 0,661                                | 0,587                              | 0,587                              | 0,580                              | 0,541                              |
| 0,2                  | 0,683              | 0,711              | 0,660                           | 0,677                              | 0,654  | 0,606                                | 0,567                              | 0,554                              | 0,543                              | 0,489                              |
| 0,3                  | 0,653              | 0,683              | 0,616                           | 0,649                              | 0,622  | 0,572                                | 0,575                              | 0,551                              | 0,526                              | 0,463                              |
| 0,4                  | 0,633              | 0,662              | 0,584                           | 0,627                              | 0,601  | 0,550                                | 0,598                              | 0,561                              | 0,534                              | 0,449                              |
| 0,5                  | 0,617              | 0,646              | 0,557                           | 0,611                              | 0,584  | 0,533                                | 0,630                              | 0,579                              | 0,542                              | 0,441                              |
| 0,6                  | 0,605              | 0,634              | 0,534                           | 0,599                              | 0,571  | 0,520                                | 0,668                              | 0,603                              | 0,555                              | 0,438                              |
| 0,7                  | 0,593              | 0,623              | 0,515                           | 0,590                              | 0,563  | 0,509                                | 0,713                              | 0,633                              | 0,572                              | 0,437                              |
| 0,8                  | 0,586              | 0,615              | 0,497                           | 0,581                              | 0,553  | 0,499                                | 0,767                              | 0,668                              | 0,594                              | 0,438                              |
| 0,9                  | 0,578              | 0,607              | 0,482                           | 0,575                              | 0,546  | 0,492                                | 0,828                              | 0,710                              | 0,619                              | 0,442                              |
| 1,0                  | 0,572              | 0,600              | 0,467                           | 0,569                              | 0,542  | 0,486                                | 0,898                              | 0,763                              | 0,648                              | 0,449                              |
| 1,1                  | 0,566              | 0,594              | 0,454                           | —                                  | —  | —                                    | —                                  | —                                  | —                                  | —                                  |
| Ссылка на литературу | 5                  | 5                  | 5                               | 6                                  | 5  | 6                                    | 7                                  | 7                                  | 7                                  | 7                                  |

1. Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., 55, 4355 (1933).
2. Scatchard G., Prentiss S. S., Jones P. T., J. Am. chem. Soc., 54, 2690 (1932).
3. Scatchard G., Prentiss S. S., Jones P. T., J. Am. chem. Soc., 56, 805 (1934).
4. Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., 56, 807 (1934).
5. Scatchard G., Prentiss S. S., J. Am. chem. Soc., 54, 2696 (1932).
6. Jones J. H., Spuhler F. J., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., 64, 965 (1942).
7. Nicholson D. E., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., 72, 4469 (1950); 73, 3520 (1951).



## ПРИЛОЖЕНИЕ 8.8

*Осмогический коэффициент и коэффициент активности хлористого натрия и бромистого калия между 60 и 100° из измерений повышения точки кипения растворов*

Таблица 1

## Хлористый натрий [1]

| t    | Моляльный осмогический коэффициент |       |       |       |       | Моляльный коэффициент активности |       |       |       |       |
|------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|      | 60°                                | 70°   | 80°   | 90°   | 100°  | 60°                              | 70°   | 80°   | 90°   | 100°  |
| 0,05 | 0,940                              | 0,939 | 0,938 | 0,936 | 0,935 | 0,811                            | 0,807 | 0,803 | 0,799 | 0,794 |
| 0,1  | 0,929                              | 0,927 | 0,926 | 0,924 | 0,923 | 0,766                            | 0,762 | 0,757 | 0,752 | 0,746 |
| 0,2  | 0,921                              | 0,919 | 0,918 | 0,916 | 0,914 | 0,721                            | 0,717 | 0,711 | 0,705 | 0,698 |
| 0,3  | 0,919                              | 0,917 | 0,916 | 0,914 | 0,911 | 0,697                            | 0,691 | 0,686 | 0,679 | 0,672 |
| 0,4  | 0,921                              | 0,919 | 0,917 | 0,915 | 0,912 | 0,682                            | 0,676 | 0,671 | 0,663 | 0,655 |
| 0,5  | 0,923                              | 0,921 | 0,920 | 0,917 | 0,915 | 0,672                            | 0,667 | 0,660 | 0,653 | 0,644 |
| 0,6  | 0,927                              | 0,925 | 0,923 | 0,921 | 0,918 | 0,665                            | 0,659 | 0,653 | 0,645 | 0,636 |
| 0,7  | 0,931                              | 0,928 | 0,927 | 0,924 | 0,921 | 0,661                            | 0,654 | 0,648 | 0,640 | 0,631 |
| 0,8  | 0,935                              | 0,934 | 0,931 | 0,929 | 0,926 | 0,657                            | 0,651 | 0,644 | 0,636 | 0,627 |
| 1,0  | 0,944                              | 0,942 | 0,940 | 0,937 | 0,935 | 0,655                            | 0,648 | 0,641 | 0,632 | 0,622 |
| 1,5  | 0,968                              | 0,968 | 0,966 | 0,963 | 0,960 | 0,662                            | 0,656 | 0,646 | 0,638 | 0,629 |
| 2,0  | 0,999                              | 0,998 | 0,995 | 0,991 | 0,986 | 0,683                            | 0,672 | 0,663 | 0,651 | 0,641 |
| 2,5  | 1,031                              | 1,029 | 1,026 | 1,022 | 1,016 | 0,707                            | 0,697 | 0,685 | 0,674 | 0,659 |
| 3,0  | 1,061                              | 1,059 | 1,057 | 1,053 | 1,048 | 0,736                            | 0,724 | 0,709 | 0,700 | 0,687 |
| 3,5  | 1,092                              | 1,090 | 1,086 | 1,082 | 1,077 | 0,771                            | 0,758 | 0,742 | 0,730 | 0,716 |
| 4,0  | 1,130                              | 1,127 | 1,120 | 1,113 | 1,105 | 0,811                            | 0,794 | 0,777 | 0,763 | 0,746 |

Таблица 2

## Бромистый калий [2]

| t   | Моляльный осмогический коэффициент |       |       |       |       | Моляльный коэффициент активности |       |       |       |       |
|-----|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|     | 60°                                | 70°   | 80°   | 90°   | 100°  | 60°                              | 70°   | 80°   | 90°   | 100°  |
| 0,1 | 0,924                              | 0,922 | 0,922 | 0,920 | 0,920 | 0,759                            | 0,756 | 0,752 | 0,748 | 0,744 |
| 0,2 | 0,913                              | 0,912 | 0,912 | 0,911 | 0,910 | 0,711                            | 0,708 | 0,704 | 0,699 | 0,695 |
| 0,3 | 0,909                              | 0,909 | 0,909 | 0,908 | 0,907 | 0,684                            | 0,681 | 0,677 | 0,673 | 0,668 |
| 0,4 | 0,908                              | 0,908 | 0,908 | 0,907 | 0,906 | 0,666                            | 0,663 | 0,660 | 0,655 | 0,650 |
| 0,5 | 0,909                              | 0,909 | 0,909 | 0,908 | 0,906 | 0,653                            | 0,649 | 0,647 | 0,643 | 0,637 |
| 0,6 | 0,911                              | 0,911 | 0,910 | 0,909 | 0,908 | 0,644                            | 0,641 | 0,638 | 0,633 | 0,628 |
| 0,8 | 0,915                              | 0,915 | 0,914 | 0,914 | 0,912 | 0,632                            | 0,628 | 0,625 | 0,620 | 0,615 |
| 1,0 | 0,920                              | 0,920 | 0,920 | 0,920 | 0,919 | 0,623                            | 0,621 | 0,618 | 0,613 | 0,607 |
| 1,5 | 0,936                              | 0,937 | 0,937 | 0,937 | 0,926 | 0,615                            | 0,613 | 0,611 | 0,606 | 0,600 |
| 2,0 | 0,953                              | 0,955 | 0,956 | 0,955 | 0,955 | 0,616                            | 0,615 | 0,613 | 0,608 | 0,602 |
| 2,5 | 0,971                              | 0,973 | 0,974 | 0,974 | 0,973 | 0,622                            | 0,622 | 0,620 | 0,615 | 0,609 |
| 3,0 | 0,988                              | 0,991 | 0,992 | 0,992 | 0,992 | 0,631                            | 0,631 | 0,629 | 0,625 | 0,619 |
| 3,5 | 1,005                              | 1,008 | 1,010 | 1,010 | 1,010 | 0,642                            | 0,642 | 0,641 | 0,637 | 0,630 |
| 4,0 | 1,022                              | 1,026 | 1,028 | 1,028 | 1,028 | 0,654                            | 0,655 | 0,654 | 0,650 | 0,644 |

- 1 Smith R. P., J. Am. chem. Soc., 61, 500 (1939); Smith R. P., Hirtle D. S., J. Am. chem. Soc., 61, 1123 (1939).  
 2. Johnson G. C., Smith R. P., J. Am. chem. Soc., 63, 1351 (1941).

ПРИЛОЖЕНИЕ 8.9

Осмотический коэффициент электролитов при концентрациях до 0,1 м при разных температурах

Таблица 1

Моляльный коэффициент активности при 25°

| $m$   | HCl   | HBr   | HJ    | TiCl  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | LaCl <sub>3</sub> |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------------------|
| 0,001 | 0,966 | 0,966 | 0,966 | 0,962 | 0,830                          | 0,790             |
| 0,002 | 0,952 | 0,952 | 0,953 | 0,946 | 0,757                          | 0,729             |
| 0,005 | 0,929 | 0,930 | 0,931 | 0,912 | 0,639                          | 0,636             |
| 0,01  | 0,905 | 0,906 | 0,908 | 0,876 | 0,544                          | 0,560             |
| 0,02  | 0,876 | 0,879 | 0,882 | —     | 0,453                          | 0,483             |
| 0,05  | 0,830 | 0,838 | 0,845 | —     | 0,340                          | 0,388             |

| Ссылка на литературу | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------------|---|---|---|---|---|---|
|----------------------|---|---|---|---|---|---|

| $\gamma_{\bar{m}}$ | $\varphi_{\text{NaCl}}$ |        |        |        | $\gamma_{\text{NaCl}}$ |        |        |        |
|--------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------|--------|--------|--------|
|                    | 15°                     | 25°    | 35°    | 45°    | 15°                    | 25°    | 35°    | 45°    |
| 0,04               | —                       | —      | —      | —      | 0,9576                 | 0,9570 | 0,9563 | 0,9554 |
| 0,08               | 0,9740                  | 0,9737 | 0,9732 | 0,9727 | 0,9211                 | 0,9198 | 0,9185 | 0,9171 |
| 0,12               | —                       | —      | —      | —      | 0,8892                 | 0,8878 | 0,8859 | 0,8839 |
| 0,16               | 0,9552                  | 0,9548 | 0,9541 | 0,9532 | 0,8614                 | 0,8598 | 0,8576 | 0,8551 |
| 0,20               | —                       | —      | —      | —      | 0,8368                 | 0,8352 | 0,8327 | 0,8297 |
| 0,24               | 0,9416                  | 0,9414 | 0,9406 | 0,9395 | 0,8147                 | 0,8134 | 0,8108 | 0,8074 |
| 0,28               | —                       | —      | —      | —      | 0,7956                 | 0,7940 | 0,7914 | 0,7876 |
| 0,32               | 0,9319                  | 0,9320 | 0,9312 | 0,9298 | 0,7782                 | 0,7768 | 0,7741 | 0,7702 |

| Ссылка на литературу | 7 | 8 |
|----------------------|---|---|
|----------------------|---|---|

## Продолжение прилож. 8.9

| $\bar{Y}_m$             | $\varphi_{\text{КСI}}$    |        |        |                            | $\Upsilon_{\text{КСI}}$ |        |        |        |
|-------------------------|---------------------------|--------|--------|----------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
|                         | 15°                       | 25°    | 35°    | 45°                        | 15°                     | 25°    | 35°    | 45°    |
| 0,04                    | —                         | —      | —      | —                          | 0,9572                  | 0,9568 | 0,9561 | 0,9552 |
| 0,08                    | 0,9736                    | 0,9733 | 0,9728 | 0,9723                     | 0,9202                  | 0,9192 | 0,9177 | 0,9162 |
| 0,12                    | —                         | —      | —      | —                          | 0,8876                  | 0,8861 | 0,8843 | 0,8823 |
| 0,16                    | 0,9538                    | 0,9533 | 0,9526 | 0,9517                     | 0,8588                  | 0,8570 | 0,8549 | 0,8523 |
| 0,20                    | —                         | —      | —      | —                          | 0,8329                  | 0,8312 | 0,8285 | 0,8259 |
| 0,24                    | 0,9385                    | 0,9381 | 0,9372 | 0,9362                     | 0,8097                  | 0,8078 | 0,8052 | 0,8021 |
| 0,28                    | —                         | —      | —      | —                          | 0,7887                  | 0,7869 | 0,7840 | 0,7807 |
| 0,32                    | 0,9266                    | 0,9264 | 0,9255 | 0,9243                     | 0,7697                  | 0,7679 | 0,7649 | 0,7617 |
| Ссылка<br>на литературу | 8                         |        |        |                            | 8                       |        |        |        |
| $\bar{Y}_m$             | $\varphi_{\text{CaCl}_2}$ |        |        | $\Upsilon_{\text{CaCl}_2}$ |                         |        |        |        |
|                         | 15°                       | 25°    | 35°    | 15°                        | 25°                     | 35°    |        |        |
| 0,04                    | 0,9545                    | 0,9538 | 0,9530 | 0,8660                     | 0,8640                  | 0,8618 |        |        |
| 0,08                    | 0,9215                    | 0,9203 | 0,9188 | 0,7700                     | 0,7667                  | 0,7631 |        |        |
| 0,12                    | 0,8975                    | 0,8960 | 0,8940 | 0,6986                     | 0,6947                  | 0,6901 |        |        |
| 0,16                    | 0,8805                    | 0,8788 | 0,8763 | 0,6443                     | 0,6397                  | 0,6346 |        |        |
| 0,20                    | 0,8687                    | 0,8669 | 0,8640 | 0,6021                     | 0,5974                  | 0,5914 |        |        |
| 0,24                    | 0,8612                    | 0,8594 | 0,8560 | 0,5689                     | 0,5642                  | 0,5546 |        |        |
| 0,28                    | 0,8571                    | 0,8554 | 0,8514 | 0,5424                     | 0,5377                  | 0,5305 |        |        |
| Ссылка<br>на литературу | 9                         |        |        | 9                          |                         |        |        |        |

## Продолжение прилож. 8.9

Логарифм коэффициента активности многих галогенидов редкоземельных элементов до концентрации 0,03 м может быть выражен уравнением  $3,745 \sqrt{c} / (1 + 0,8049 \cdot 10^3 a \sqrt{c})$  со следующими значениями  $a$  [10]:

Таблица 2

| Соль              | $10^3 a, \text{с.м}$ | Соль              | $10^3 a, \text{с.м}$ |
|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| LaCl <sub>3</sub> | 5,75                 | LaBr <sub>3</sub> | 6,20                 |
| CeCl <sub>3</sub> | 5,75                 | —                 | —                    |
| PrCl <sub>3</sub> | 5,73                 | PrBr <sub>3</sub> | 6,10                 |
| NdCl <sub>3</sub> | 5,92                 | NdBr <sub>3</sub> | 6,06                 |
| SmCl <sub>3</sub> | 5,63                 | —                 | —                    |
| EuCl <sub>3</sub> | 5,60                 | —                 | —                    |
| GdCl <sub>3</sub> | 5,63                 | GdBr <sub>3</sub> | 5,72                 |
| —                 | —                    | HoBr <sub>3</sub> | 6,42                 |
| ErCl <sub>3</sub> | 5,65                 | ErBr <sub>3</sub> | 5,90                 |
| YbCl <sub>3</sub> | 5,65                 | —                 | —                    |

- Harned H. S., Ehlers R. W., J. Am. chem. Soc., 55, 2179 (1933); Robinson R. A., Harned H. S., Chem Rev, 28, 419 (1941).
- Harned H. S., Keston A. S., Donelson J. G., J. Am. chem. Soc., 58, 989 (1936).
- Экстраполировано по данным Харнеда и Робинсона [Harned H. S., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc, 37, 302 (1941)].
- Cowperthwaite J. A., La Mer V. K., Barksdale J., J. Am. Chem Soc., 56, 544 (1934).
- Harned H. S., Hamer W. J., J. Am. chem Soc, 57, 27 (1935).
- Shedlovsky T., J. Am. chem. Soc., 72, 3680 (1950).
- В работе имеются также данные для HCl, NaCl, KCl и CaCl<sub>2</sub>
- Janz G. J., Gordon A. R., J. Am chem Soc., 65, 218 (1943).
- Hornibrook W. J., Janz G. J., Gordon A. R., J. Am. chem Soc, 64, 513 (1942).
- McLeod H. G., Gordon A. R., J. Am. chem. Soc., 68, 58 (1946).
- Spedding F. H., Porter P. E., Wright J. M., J. Am chem. Soc., 74, 2781 (1952); Spedding F. H., Yaffe I. S., J. Am. chem. Soc., 74, 4751 (1952).

Приложения

| m   | HCl   | HBr   | HJ    | HClO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | LiOH  | LiCl  | LiBr  | LiJ   |
|-----|-------|-------|-------|-------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|
| 0,1 | 0,943 | 0,948 | 0,953 | 0,947             | 0,940            | 0,894 | 0,939 | 0,943 | 0,952 |
| 0,2 | 0,945 | 0,954 | 0,969 | 0,951             | 0,935            | 0,889 | 0,939 | 0,944 | 0,966 |
| 0,3 | 0,952 | 0,964 | 0,984 | 0,958             | 0,936            | 0,881 | 0,945 | 0,952 | 0,980 |
| 0,4 | 0,963 | 0,978 | 1,001 | 0,966             | 0,940            | 0,874 | 0,954 | 0,960 | 0,995 |
| 0,5 | 0,974 | 0,993 | 1,019 | 0,976             | 0,944            | 0,870 | 0,963 | 0,970 | 1,008 |
| 0,6 | 0,986 | 1,007 | 1,038 | 0,988             | 0,950            | 0,865 | 0,973 | 0,981 | 1,022 |
| 0,7 | 0,998 | 1,023 | 1,057 | 1,000             | 0,957            | 0,862 | 0,984 | 0,993 | 1,034 |
| 0,8 | 1,011 | 1,038 | 1,075 | 1,013             | 0,964            | 0,860 | 0,995 | 1,007 | 1,049 |
| 0,9 | 1,025 | 1,054 | 1,094 | 1,026             | 0,971            | 0,858 | 1,006 | 1,021 | 1,063 |
| 1,0 | 1,039 | 1,072 | 1,113 | 1,041             | 0,979            | 0,857 | 1,018 | 1,035 | 1,080 |
| 1,2 | 1,067 | 1,111 | 1,153 | 1,072             | 0,994            | 0,861 | 1,041 | 1,067 | 1,111 |
| 1,4 | 1,096 | 1,147 | 1,193 | 1,106             | 1,009            | 0,864 | 1,066 | 1,098 | 1,143 |
| 1,6 | 1,126 | 1,184 | 1,233 | 1,141             | 1,025            | 0,868 | 1,091 | 1,130 | 1,176 |
| 1,8 | 1,157 | 1,222 | 1,273 | 1,175             | 1,042            | 0,871 | 1,116 | 1,163 | 1,212 |
| 2,0 | 1,188 | 1,261 | 1,315 | 1,210             | 1,060            | 0,874 | 1,142 | 1,196 | 1,250 |
| 2,5 | 1,266 | 1,365 | 1,424 | 1,305             | 1,106            | 0,881 | 1,212 | 1,276 | 1,351 |
| 3,0 | 1,348 | 1,475 | 1,535 | 1,406             | 1,154            | 0,885 | 1,286 | 1,364 | 1,467 |
| 3,5 | 1,431 | —     | —     | 1,511             | —                | 0,888 | 1,366 | 1,467 | —     |
| 4,0 | 1,517 | —     | —     | 1,622             | —                | 0,891 | 1,449 | 1,578 | —     |
| 4,5 | 1,598 | —     | —     | 1,738             | —                | —     | 1,533 | 1,687 | —     |
| 5,0 | 1,680 | —     | —     | 1,860             | —                | —     | 1,619 | 1,793 | —     |
| 5,5 | 1,763 | —     | —     | 1,981             | —                | —     | 1,705 | 1,891 | —     |
| 6,0 | 1,845 | —     | —     | 2,106             | —                | —     | 1,791 | 1,989 | —     |

Продолжение табл. 1

| <i>m</i> | LiClO <sub>4</sub> | LiNO <sub>3</sub> | LiC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> | LiTol <sup>a</sup> | NaOH  | NaF   | NaCl  | NaBr  | NaI   | NaClO <sub>3</sub> | NaClO <sub>4</sub> | NaBrO <sub>3</sub> |
|----------|--------------------|-------------------|--|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0,1      | 0,951              | 0,938             | 0,935  | 0,928              | 0,925 | 0,924 | 0,932 | 0,934 | 0,938 | 0,927              | 0,930              | 0,918              |
| 0,2      | 0,959              | 0,935             | 0,928  | 0,917              | 0,925 | 0,908 | 0,925 | 0,928 | 0,936 | 0,913              | 0,920              | 0,896              |
| 0,3      | 0,971              | 0,940             | 0,929  | 0,912              | 0,929 | 0,898 | 0,922 | 0,928 | 0,939 | 0,904              | 0,915              | 0,883              |
| 0,4      | 0,985              | 0,946             | 0,931  | 0,908              | 0,933 | 0,891 | 0,920 | 0,929 | 0,945 | 0,897              | 0,912              | 0,873              |
| 0,5      | 0,999              | 0,954             | 0,935  | 0,906              | 0,937 | 0,886 | 0,921 | 0,933 | 0,952 | 0,892              | 0,910              | 0,865              |
| 0,6      | 1,013              | 0,962             | 0,940  | 0,906              | 0,941 | 0,882 | 0,923 | 0,937 | 0,959 | 0,888              | 0,909              | 0,857              |
| 0,7      | 1,027              | 0,970             | 0,945  | 0,905              | 0,945 | 0,879 | 0,926 | 0,942 | 0,967 | 0,885              | 0,910              | 0,851              |
| 0,8      | 1,043              | 0,978             | 0,951  | 0,905              | 0,949 | 0,876 | 0,929 | 0,947 | 0,975 | 0,883              | 0,911              | 0,845              |
| 0,9      | 1,058              | 0,987             | 0,956  | 0,905              | 0,953 | 0,874 | 0,932 | 0,953 | 0,983 | 0,882              | 0,912              | 0,839              |
| 1,0      | 1,072              | 0,997             | 0,962  | 0,905              | 0,958 | 0,872 | 0,936 | 0,958 | 0,991 | 0,880              | 0,913              | 0,833              |
| 1,2      | 1,104              | 1,015             | 0,975  | 0,904              | 0,969 | —     | 0,943 | 1,969 | 1,007 | 0,878              | 0,916              | 0,824              |
| 1,4      | 1,137              | 1,033             | 0,988  | 0,901              | 0,980 | —     | 0,951 | 0,983 | 1,025 | 0,876              | 0,920              | 0,815              |
| 1,6      | 1,170              | 1,052             | 1,001  | 0,899              | 0,991 | —     | 0,962 | 0,997 | 1,043 | 0,874              | 0,925              | 0,808              |
| 1,8      | 1,204              | 1,070             | 1,014  | 0,894              | 1,002 | —     | 0,972 | 1,012 | 1,061 | 0,875              | 0,930              | 0,800              |
| 2,0      | 1,238              | 1,088             | 1,027  | 0,893              | 1,015 | —     | 0,983 | 1,028 | 1,079 | 0,876              | 0,934              | 0,800              |
| 2,5      | 1,328              | 1,134             | 1,061  | 0,899              | 1,054 | —     | 1,013 | 1,067 | 1,129 | 0,879              | 0,947              | 0,792              |
| 3,0      | 1,419              | 1,181             | 1,093  | 0,912              | 1,094 | —     | 1,045 | 1,107 | 1,188 | 0,881              | 0,960              | —                  |
| 3,5      | 1,512              | 1,227             | 1,123  | 0,930              | 1,139 | —     | 1,080 | 1,150 | 1,243 | —                  | 0,975              | —                  |
| 4,0      | 1,595              | 1,270             | 1,153  | 0,951              | 1,195 | —     | 1,116 | 1,199 | —     | —                  | 0,991              | —                  |
| 4,5      | —                  | 1,312             | —  | 0,972              | 1,255 | —     | 1,153 | —     | —     | —                  | 1,008              | —                  |
| 5,0      | —                  | 1,352             | —  | —                  | 1,314 | —     | 1,192 | —     | —     | —                  | 1,025              | —                  |
| 5,5      | —                  | 1,387             | —  | —                  | 1,374 | —     | 1,231 | —     | —     | —                  | 1,042              | —                  |
| 6,0      | —                  | 1,420             | —  | —                  | 1,434 | —     | 1,271 | —     | —     | —                  | 1,060              | —                  |

<sup>a</sup> Tol — *p*-толуолсульфонат.



| <i>m</i> | NaTol | NaCNS | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | KOH   | KF    | KCl   | KBr   | KJ    | KClO <sub>3</sub> | KBrO <sub>3</sub> | KNO <sub>3</sub> | Ацетат калия |
|----------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|------------------|--------------|
| 0,1      | 0,924 | 0,937 | 0,911                            | 0,933 | 0,930 | 0,927 | 0,928 | 0,932 | 0,913             | 0,910             | 0,906            | 0,943        |
| 0,2      | 0,907 | 0,934 | 0,884                            | 0,930 | 0,919 | 0,913 | 0,916 | 0,922 | 0,887             | 0,881             | 0,873            | 0,944        |
| 0,3      | 0,897 | 0,935 | 0,864                            | 0,934 | 0,915 | 0,906 | 0,910 | 0,918 | 0,867             | 0,858             | 0,851            | 0,951        |
| 0,4      | 0,887 | 0,938 | 0,847                            | 0,941 | 0,914 | 0,902 | 0,906 | 0,917 | 0,849             | 0,837             | 0,833            | 0,958        |
| 0,5      | 0,880 | 0,943 | 0,832                            | 0,951 | 0,915 | 0,899 | 0,904 | 0,917 | 0,832             | 0,816             | 0,817            | 0,968        |
| 0,6      | 0,874 | 0,948 | 0,819                            | 0,960 | 0,916 | 0,898 | 0,904 | 0,918 | 0,816             | —                 | 0,802            | 0,977        |
| 0,7      | 0,867 | 0,953 | 0,808                            | 0,970 | 0,919 | 0,897 | 0,904 | 0,919 | 0,802             | —                 | 0,790            | 0,987        |
| 0,8      | 0,861 | 0,958 | 0,798                            | 0,982 | 0,923 | 0,897 | 0,905 | 0,922 | —                 | —                 | 0,778            | 0,997        |
| 0,9      | 0,855 | 0,963 | 0,789                            | 0,992 | 0,926 | 0,897 | 0,906 | 0,924 | —                 | —                 | 0,767            | 1,007        |
| 1,0      | 0,849 | 0,969 | 0,780                            | 1,002 | 0,931 | 0,897 | 0,907 | 0,926 | —                 | —                 | 0,756            | 1,017        |
| 1,2      | 0,837 | 0,979 | 0,765                            | 1,025 | 0,941 | 0,899 | 0,910 | 0,931 | —                 | —                 | 0,736            | 1,038        |
| 1,4      | 0,824 | 0,990 | 0,751                            | 1,050 | 0,951 | 0,901 | 0,914 | 0,937 | —                 | —                 | 0,718            | 1,060        |
| 1,6      | 0,811 | 1,002 | 0,739                            | 1,075 | 0,962 | 0,904 | 0,917 | 0,943 | —                 | —                 | 0,700            | 1,081        |
| 1,8      | 0,799 | 1,014 | 0,729                            | 1,099 | 0,973 | 0,908 | 0,922 | 0,950 | —                 | —                 | 0,684            | 1,103        |
| 2,0      | 0,787 | 1,025 | 0,721                            | 1,124 | 0,984 | 0,912 | 0,927 | 0,957 | —                 | —                 | 0,669            | 1,123        |
| 2,5      | 0,763 | 1,055 | 0,705                            | 1,183 | 1,014 | 0,924 | 0,941 | 0,974 | —                 | —                 | 0,631            | 1,177        |
| 3,0      | 0,748 | 1,086 | 0,696                            | 1,248 | 1,048 | 0,937 | 0,955 | 0,990 | —                 | —                 | 0,602            | 1,228        |
| 3,5      | 0,738 | 1,118 | 0,691                            | 1,317 | 1,084 | 0,950 | 0,969 | 1,006 | —                 | —                 | 0,577            | 1,274        |
| 4,0      | 0,733 | 1,150 | 0,691                            | 1,387 | 1,124 | 0,965 | 0,984 | 1,021 | —                 | —                 | —                | —            |
| 4,5      | —     | —     | 0,694                            | 1,459 | —     | 0,980 | 1,000 | 1,032 | —                 | —                 | —                | —            |
| 5,0      | —     | —     | 0,699                            | 1,524 | —     | —     | 1,015 | —     | —                 | —                 | —                | —            |
| 5,5      | —     | —     | 0,706                            | 1,594 | —     | —     | 1,028 | —     | —                 | —                 | —                | —            |
| 6,0      | —     | —     | 0,713                            | 1,661 | —     | —     | —     | —     | —                 | —                 | —                | —            |



## Осмотический коэффициент электролитов при 25°

| <i>m</i> | Кислый<br>малонат<br>калия | Кислый<br>сукцинат<br>калия | Кислый<br>адипат<br>калия | KTol  | KCNS  | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | NH <sub>4</sub> Cl | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | RbCl  | RbBr  | RbJ   |
|----------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------|-------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| 0,1      | 0,920                      | 0,922                       | 0,928                     | 0,921 | 0,926 | 0,901                           | 0,927              | 0,911                           | 0,923 | 0,922 | 0,921 |
| 0,2      | 0,903                      | 0,904                       | 0,917                     | 0,901 | 0,911 | 0,868                           | 0,913              | 0,890                           | 0,907 | 0,905 | 0,904 |
| 0,3      | 0,891                      | 0,892                       | 0,909                     | 0,886 | 0,904 | 0,843                           | 0,906              | 0,876                           | 0,898 | 0,897 | 0,896 |
| 0,4      | 0,877                      | 0,882                       | 0,904                     | 0,873 | 0,900 | 0,823                           | 0,901              | 0,864                           | 0,893 | 0,892 | 0,890 |
| 0,5      | 0,866                      | 0,875                       | 0,900                     | 0,860 | 0,897 | 0,805                           | 0,899              | 0,855                           | 0,889 | 0,888 | 0,886 |
| 0,6      | 0,856                      | 0,870                       | 0,899                     | 0,847 | 0,896 | 0,789                           | 0,897              | 0,847                           | 0,887 | 0,886 | 0,884 |
| 0,7      | 0,847                      | 0,867                       | 0,898                     | 0,834 | 0,895 | 0,773                           | 0,896              | 0,840                           | 0,886 | 0,884 | 0,881 |
| 0,8      | 0,840                      | 0,862                       | 0,898                     | 0,822 | 0,895 | 0,760                           | 0,896              | 0,834                           | 0,886 | 0,882 | 0,880 |
| 0,9      | 0,835                      | 0,859                       | 0,898                     | 0,809 | 0,894 | 0,747                           | 0,896              | 0,829                           | 0,885 | 0,881 | 0,879 |
| 1,0      | 0,829                      | 0,856                       | 0,899                     | 0,798 | 0,894 | 0,736                           | 0,897              | 0,823                           | 0,885 | 0,881 | 0,878 |
| 1,2      | 0,820                      | 0,851                       | —                         | 0,775 | 0,893 | 0,716                           | 0,898              | 0,813                           | 0,886 | 0,880 | 0,878 |
| 1,4      | 0,811                      | 0,848                       | —                         | 0,751 | 0,892 | 0,698                           | 0,900              | 0,803                           | 0,888 | 0,881 | 0,878 |
| 1,6      | 0,805                      | 0,846                       | —                         | 0,732 | 0,892 | 0,683                           | 0,903              | 0,793                           | 0,890 | 0,882 | 0,880 |
| 1,8      | 0,802                      | 0,845                       | —                         | 0,715 | 0,893 | 0,669                           | 0,906              | 0,785                           | 0,893 | 0,884 | 0,882 |
| 2,0      | 0,799                      | 0,845                       | —                         | 0,700 | 0,894 | —                               | 0,909              | 0,776                           | 0,896 | 0,887 | 0,886 |
| 2,5      | 0,792                      | 0,848                       | —                         | 0,664 | 0,898 | —                               | 0,918              | 0,758                           | 0,905 | 0,893 | 0,893 |
| 3,0      | 0,785                      | 0,854                       | —                         | 0,637 | 0,903 | —                               | 0,926              | 0,743                           | 0,916 | 0,899 | 0,901 |
| 3,5      | 0,778                      | 0,865                       | —                         | 0,615 | 0,908 | —                               | 0,936              | 0,728                           | 0,928 | 0,907 | 0,911 |
| 4,0      | 0,771                      | 0,870                       | —                         | —     | 0,912 | —                               | 0,945              | 0,715                           | 0,941 | 0,916 | 0,921 |
| 4,5      | 0,764                      | 0,876                       | —                         | —     | 0,917 | —                               | 0,953              | 0,702                           | 0,952 | 0,924 | 0,931 |
| 5,0      | 0,757                      | —                           | —                         | —     | 0,921 | —                               | 0,958              | 0,690                           | 0,966 | 0,934 | 0,940 |
| 5,5      | —                          | —                           | —                         | —     | —     | —                               | 0,963              | 0,679                           | —     | —     | —     |
| 6,0      | —                          | —                           | —                         | —     | —     | —                               | 0,969              | 0,670                           | —     | —     | —     |

| <i>m</i> | RbNO <sub>3</sub> | Ацетат рубидия | CsOH  | CsCl  | CsBr  | CsI   | CsNO <sub>3</sub> | Ацетат цезия | AgNO <sub>3</sub> | TiClO <sub>4</sub> | TiNO <sub>3</sub> | Ацетат таллия |
|----------|-------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|--------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------|
| 0,1      | 0,903             | 0,943          | 0,954 | 0,917 | 0,917 | 0,916 | 0,902             | 0,945        | 0,903             | 0,900              | 0,881             | 0,913         |
| 0,2      | 0,871             | 0,945          | 0,903 | 0,897 | 0,896 | 0,895 | 0,869             | 0,947        | 0,870             | 0,867              | 0,883             | 0,891         |
| 0,3      | 0,847             | 0,952          | 0,889 | 0,885 | 0,882 | 0,880 | 0,842             | 0,954        | 0,847             | 0,842              | 0,800             | 0,876         |
| 0,4      | 0,826             | 0,961          | 0,952 | 0,875 | 0,873 | 0,870 | 0,820             | 0,964        | 0,827             | 0,821              | 0,775             | 0,865         |
| 0,5      | 0,809             | 0,971          | 0,962 | 0,869 | 0,865 | 0,863 | 0,802             | 0,975        | 0,811             | 0,804              | —                 | 0,855         |
| 0,6      | 0,794             | 0,981          | 0,972 | 0,864 | 0,861 | 0,858 | 0,787             | 0,986        | 0,795             | —                  | —                 | 0,849         |
| 0,7      | 0,781             | 0,992          | 0,984 | 0,861 | 0,857 | 0,855 | 0,774             | 0,996        | 0,779             | —                  | —                 | 0,843         |
| 0,8      | 0,768             | 1,002          | 0,994 | 0,859 | 0,854 | 0,852 | 0,761             | 1,006        | 0,766             | —                  | —                 | 0,838         |
| 0,9      | 0,756             | 1,013          | 1,004 | 0,858 | 0,852 | 0,849 | 0,748             | 1,016        | 0,754             | —                  | —                 | 0,833         |
| 1,0      | 0,745             | 1,023          | 1,014 | 0,857 | 0,850 | 0,846 | 0,736             | 1,026        | 0,742             | —                  | —                 | 0,829         |
| 1,2      | 0,725             | 1,046          | —     | 0,856 | 0,849 | 0,842 | 0,715             | 1,049        | 0,720             | —                  | —                 | 0,823         |
| 1,4      | 0,706             | 1,068          | —     | 0,856 | 0,848 | 0,839 | 0,695             | 1,072        | 0,699             | —                  | —                 | 0,818         |
| 1,6      | 0,689             | 1,091          | —     | 0,857 | 0,848 | 0,836 | —                 | 1,095        | 0,680             | —                  | —                 | 0,814         |
| 1,8      | 0,673             | 1,114          | —     | 0,859 | 0,850 | 0,834 | —                 | 1,119        | 0,662             | —                  | —                 | 0,810         |
| 2,0      | 0,656             | 1,137          | —     | 0,864 | 0,852 | 0,832 | —                 | 1,142        | 0,646             | —                  | —                 | 0,807         |
| 2,5      | 0,620             | 1,192          | —     | 0,871 | 0,859 | 0,827 | —                 | 1,196        | 0,609             | —                  | —                 | 0,801         |
| 3,0      | 0,588             | 1,248          | —     | 0,880 | 0,866 | 0,822 | —                 | 1,251        | 0,576             | —                  | —                 | 0,796         |
| 3,5      | 0,561             | 1,302          | —     | 0,891 | 0,874 | —     | —                 | 1,306        | 0,550             | —                  | —                 | 0,789         |
| 4,0      | 0,538             | —              | —     | 0,901 | 0,884 | —     | —                 | —            | 0,523             | —                  | —                 | 0,783         |
| 4,5      | 0,516             | —              | —     | 0,913 | 0,892 | —     | —                 | —            | 0,502             | —                  | —                 | 0,777         |
| 5,0      | —                 | —              | —     | 0,923 | 0,901 | —     | —                 | —            | 0,483             | —                  | —                 | 0,772         |
| 5,5      | —                 | —              | —     | 0,934 | —     | —     | —                 | —            | 0,467             | —                  | —                 | 0,766         |
| 6,0      | —                 | —              | —     | 0,945 | —     | —     | —                 | —            | 0,452             | —                  | —                 | 0,760         |

## Осмотический коэффициент электролитов при 25°

| $m$ | MgCl <sub>2</sub> | MgBr <sub>2</sub> | MgJ <sub>2</sub> | Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Ацетат<br>магния | CaCl <sub>2</sub> | CaBr <sub>2</sub> | CaJ <sub>2</sub> | Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |
|-----|-------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|
| 0,1 | 0,861             | 0,874             | 0,892            | 0,898                              | 0,857                             | 0,797            | 0,854             | 0,863             | 0,880            | 0,883                              |
| 0,2 | 0,877             | 0,898             | 0,921            | 0,935                              | 0,869                             | 0,793            | 0,862             | 0,878             | 0,906            | 0,911                              |
| 0,3 | 0,895             | 0,928             | 0,957            | 0,974                              | 0,890                             | 0,795            | 0,876             | 0,900             | 0,935            | 0,942                              |
| 0,4 | 0,919             | 0,963             | 0,998            | 1,016                              | 0,914                             | 0,800            | 0,894             | 0,927             | 0,969            | 0,976                              |
| 0,5 | 0,947             | 1,004             | 1,044            | 1,062                              | 0,940                             | 0,807            | 0,917             | 0,958             | 1,008            | 1,014                              |
| 0,6 | 0,976             | 1,042             | 1,090            | 1,108                              | 0,967                             | 0,816            | 0,940             | 0,990             | 1,044            | 1,051                              |
| 0,7 | 1,004             | 1,082             | 1,139            | 1,158                              | 0,991                             | 0,826            | 0,963             | 1,022             | 1,083            | 1,089                              |
| 0,8 | 1,036             | 1,127             | 1,192            | 1,211                              | 1,017                             | 0,838            | 0,988             | 1,057             | 1,128            | 1,131                              |
| 0,9 | 1,071             | 1,172             | 1,249            | 1,267                              | 1,046                             | 0,850            | 1,017             | 1,093             | 1,173            | 1,175                              |
| 1,0 | 1,108             | 1,218             | 1,306            | 1,323                              | 1,074                             | 0,861            | 1,046             | 1,131             | 1,217            | 1,219                              |
| 1,2 | 1,184             | 1,314             | 1,421            | 1,437                              | 1,134                             | 0,886            | 1,107             | 1,207             | 1,310            | 1,310                              |
| 1,4 | 1,264             | 1,410             | 1,537            | 1,558                              | 1,192                             | 0,910            | 1,171             | 1,286             | 1,407            | 1,405                              |
| 1,6 | 1,347             | 1,510             | 1,660            | 1,683                              | 1,251                             | 0,935            | 1,237             | 1,370             | 1,504            | 1,503                              |
| 1,8 | 1,434             | 1,610             | 1,784            | 1,815                              | 1,311                             | 0,961            | 1,305             | 1,455             | 1,605            | 1,605                              |
| 2,0 | 1,523             | 1,715             | 1,912            | 1,945                              | 1,372                             | 0,987            | 1,376             | 1,547             | 1,710            | 1,710                              |
| 2,5 | 1,762             | 1,999             | 2,25             | 2,306                              | 1,535                             | 1,049            | 1,568             | 1,790             | —                | 1,992                              |
| 3,0 | 2,010             | 2,29              | 2,60             | 2,667                              | 1,710                             | 1,109            | 1,779             | 2,048             | —                | 2,261                              |
| 3,5 | 2,264             | 2,59              | 2,96             | 3,036                              | 1,878                             | 1,159            | 1,981             | 2,297             | —                | 2,521                              |
| 4,0 | 2,251             | 2,89              | 3,34             | 3,397                              | 2,043                             | 1,207            | 2,182             | 2,584             | —                | 2,769                              |
| 4,5 | 2,783             | 3,19              | 3,72             | —                                  | 2,209                             | —                | 2,383             | 2,908             | —                | 3,005                              |
| 5,0 | 3,048             | 3,50              | 4,11             | —                                  | 2,376                             | —                | 2,574             | 3,239             | —                | 3,233                              |
| 5,5 | —                 | —                 | —                | —                                  | —                                 | —                | 2,743             | 3,564             | —                | 3,454                              |
| 6,0 | —                 | —                 | —                | —                                  | —                                 | —                | 2,891             | 3,880             | —                | 3,655                              |

| <i>m</i> | Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | SrCl <sub>2</sub> | SrBr <sub>2</sub> | SrJ <sub>2</sub> | Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | BaCl <sub>2</sub> | BaBr <sub>2</sub> | BaJ <sub>2</sub> | Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |
|----------|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|
| 0,1      | 0,827                              | 0,850             | 0,859             | 0,876            | 0,864                              | 0,816                             | 0,843             | 0,851             | 0,869            | 0,857                              |
| 0,2      | 0,819                              | 0,854             | 0,871             | 0,899            | 0,886                              | 0,796                             | 0,837             | 0,857             | 0,891            | 0,868                              |
| 0,3      | 0,818                              | 0,864             | 0,888             | 0,925            | 0,915                              | 0,785                             | 0,843             | 0,869             | 0,918            | 0,884                              |
| 0,4      | 0,821                              | 0,880             | 0,908             | 0,955            | 0,947                              | 0,778                             | 0,853             | 0,884             | 0,949            | 0,905                              |
| 0,5      | 0,825                              | 0,899             | 0,932             | 0,987            | 0,982                              | 0,773                             | 0,864             | 0,906             | 0,985            | 0,929                              |
| 0,6      | 0,831                              | 0,918             | 0,957             | 1,021            | 1,107                              | 0,769                             | 0,877             | 0,926             | 1,017            | 0,954                              |
| 0,7      | 0,837                              | 0,937             | 0,983             | 1,056            | 1,052                              | 0,765                             | 0,890             | 0,945             | 1,050            | 0,977                              |
| 0,8      | 0,843                              | 0,959             | 1,011             | 1,095            | 1,090                              | 0,762                             | 0,904             | 0,965             | 1,085            | 1,000                              |
| 0,9      | 0,850                              | 0,983             | 1,042             | 1,136            | 1,130                              | 0,760                             | 0,918             | 0,989             | 1,122            | 1,024                              |
| 1,0      | 0,859                              | 1,009             | 1,074             | 1,177            | 1,170                              | 0,757                             | 0,934             | 1,013             | 1,159            | 1,046                              |
| 1,2      | 0,879                              | 1,061             | 1,142             | 1,264            | 1,249                              | 0,754                             | 0,976             | 1,063             | 1,231            | 1,094                              |
| 1,4      | 0,898                              | 1,116             | 1,210             | 1,352            | 1,329                              | 0,754                             | 1,002             | 1,112             | 1,308            | 1,141                              |
| 1,6      | 0,917                              | 1,173             | 1,284             | 1,443            | 1,413                              | 0,754                             | 1,034             | 1,162             | 1,388            | 1,188                              |
| 1,8      | 0,934                              | 1,232             | 1,360             | 1,540            | 1,492                              | 0,755                             | 1,065             | 1,212             | 1,470            | 1,233                              |
| 2,0      | 0,953                              | 1,292             | 1,440             | 1,641            | 1,577                              | 0,758                             | —                 | 1,263             | 1,599            | 1,279                              |
| 2,5      | 1,001                              | 1,454             | —                 | —                | 1,789                              | 0,768                             | —                 | —                 | —                | 1,394                              |
| 3,0      | 1,051                              | 1,631             | —                 | —                | 2,008                              | 0,783                             | —                 | —                 | —                | 1,509                              |
| 3,5      | 1,103                              | 1,802             | —                 | —                | 2,196                              | 0,800                             | —                 | —                 | —                | 1,619                              |
| 4,0      | 1,157                              | 1,966             | —                 | —                | 2,372                              | 0,818                             | —                 | —                 | —                | 1,713                              |
| 4,5      | 1,210                              | —                 | —                 | —                | 2,538                              | —                                 | —                 | —                 | —                | 1,791                              |
| 5,0      | 1,263                              | —                 | —                 | —                | 2,693                              | —                                 | —                 | —                 | —                | 1,862                              |
| 5,5      | 1,313                              | —                 | —                 | —                | 2,834                              | —                                 | —                 | —                 | —                | 1,945                              |
| 6,0      | 1,361                              | —                 | —                 | —                | 2,962                              | —                                 | —                 | —                 | —                | —                                  |

## Осмотический коэффициент электролитов при 25°

| <i>m</i> | Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Ацетат бария | MnCl <sub>2</sub> | FeCl <sub>2</sub> | CoCl <sub>2</sub> | CoBr. | CoJ <sub>2</sub> | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | NiCl <sub>2</sub> | CuCl <sub>2</sub> | Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|----------|------------------------------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| 0,1      | 0,771                              | 0,800        | 0,853             | 0,854             | 0,857             | 0,871 | 0,89             | 0,854                             | 0,857             | 0,845             | 0,847                              |
| 0,2      | 0,724                              | 0,807        | 0,859             | 0,863             | 0,869             | 0,894 | 0,92             | 0,861                             | 0,868             | 0,843             | 0,849                              |
| 0,3      | 0,687                              | 0,817        | 0,872             | 0,877             | 0,886             | 0,922 | 0,96             | 0,875                             | 0,885             | 0,848             | 0,860                              |
| 0,4      | 0,659                              | 0,828        | 0,889             | 0,896             | 0,907             | 0,955 | 1,00             | 0,892                             | 0,907             | 0,860             | 0,875                              |
| 0,5      | —                                  | 0,841        | 0,908             | 0,920             | 0,932             | 0,992 | 1,05             | 0,914                             | 0,934             | 0,876             | 0,895                              |
| 0,6      | —                                  | 0,849        | 0,929             | 0,943             | 0,959             | 1,029 | 1,10             | 0,936                             | 0,960             | 0,892             | 0,914                              |
| 0,7      | —                                  | 0,857        | 0,950             | 0,968             | 0,982             | 1,068 | 1,15             | 0,958                             | 0,987             | 0,908             | 0,934                              |
| 0,8      | —                                  | 0,864        | 0,971             | 0,994             | 1,011             | 1,109 | 1,21             | 0,981                             | 1,016             | 0,922             | 0,955                              |
| 0,9      | —                                  | 0,869        | 0,995             | 1,024             | 1,043             | 1,152 | 1,26             | 1,007                             | 1,048             | 0,938             | 0,978                              |
| 1,0      | —                                  | 0,873        | 1,022             | 1,055             | 1,075             | 1,196 | 1,32             | 1,033                             | 1,082             | 0,952             | 1,001                              |
| 1,2      | —                                  | 0,881        | 1,072             | 1,117             | 1,141             | 1,286 | 1,43             | 1,087                             | 1,150             | 0,978             | 1,046                              |
| 1,4      | —                                  | 0,884        | 1,124             | 1,180             | 1,208             | 1,382 | 1,54             | 1,143                             | 1,221             | 1,000             | 1,087                              |
| 1,6      | —                                  | 0,885        | 1,173             | 1,244             | 1,274             | 1,482 | 1,65             | 1,199                             | 1,293             | 1,022             | 1,131                              |
| 1,8      | —                                  | 0,884        | 1,221             | 1,307             | 1,339             | 1,580 | 1,78             | 1,258                             | 1,366             | 1,043             | 1,177                              |
| 2,0      | —                                  | 0,878        | 1,264             | 1,371             | 1,404             | 1,678 | 1,90             | 1,317                             | 1,442             | 1,062             | 1,224                              |
| 2,5      | —                                  | 0,856        | 1,366             | —                 | 1,564             | 1,921 | 2,24             | 1,468                             | 1,633             | 1,100             | 1,339                              |
| 3,0      | —                                  | 0,832        | 1,454             | —                 | 1,711             | 2,149 | 2,56             | 1,620                             | 1,816             | 1,131             | 1,480                              |
| 3,5      | —                                  | 0,804        | 1,528             | —                 | 1,821             | 2,358 | 2,87             | 1,769                             | 1,969             | 1,160             | 1,610                              |
| 4,0      | —                                  | —            | 1,584             | —                 | 1,896             | 2,564 | 3,17             | 1,913                             | 2,100             | 1,183             | 1,732                              |
| 4,5      | —                                  | —            | 1,634             | —                 | —                 | 2,737 | 3,41             | 2,053                             | 2,202             | 1,201             | 1,841                              |
| 5,0      | —                                  | —            | 1,671             | —                 | —                 | 2,880 | 3,59             | 2,196                             | 2,292             | 1,219             | 1,940                              |
| 5,5      | —                                  | —            | 1,704             | —                 | —                 | 2,990 | 3,63             | 2,323                             | —                 | —                 | 2,035                              |
| 6,0      | —                                  | —            | 1,735             | —                 | —                 | —     | 3,61             | —                                 | —                 | —                 | 2,125                              |

| <i>m</i> | ZnCl <sub>2</sub> | ZnBr <sub>2</sub> | ZnJ <sub>2</sub> | Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CdCl <sub>2</sub> | CdBr <sub>2</sub> | CdJ <sub>2</sub> | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |
|----------|-------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 0,1      | 0,847             | 0,869             | 0,893            | 0,893                              | 0,862                             | 0,622             | 0,592             | 0,416            | 0,850                             | 0,858                              |
| 0,2      | 0,845             | 0,886             | 0,924            | 0,928                              | 0,873                             | 0,571             | 0,533             | 0,390            | 0,852                             | 0,870                              |
| 0,3      | 0,842             | 0,911             | 0,957            | 0,966                              | 0,890                             | 0,542             | 0,502             | 0,371            | 0,861                             | 0,886                              |
| 0,4      | 0,838             | 0,937             | 0,994            | 1,010                              | 0,909                             | 0,522             | 0,480             | 0,365            | 0,873                             | 0,907                              |
| 0,5      | 0,833             | 0,962             | 1,038            | 1,056                              | 0,934                             | 0,506             | 0,466             | 0,366            | 0,888                             | 0,930                              |
| 0,6      | 0,829             | 0,984             | 1,083            | 1,105                              | 0,958                             | 0,492             | 0,455             | 0,370            | 0,903                             | 0,954                              |
| 0,7      | 0,824             | 1,002             | 1,124            | 1,157                              | 0,982                             | 0,481             | 0,449             | 0,376            | 0,917                             | 0,976                              |
| 0,8      | 0,817             | 1,018             | 1,163            | 1,212                              | 1,009                             | 0,473             | 0,445             | 0,383            | 0,931                             | 1,002                              |
| 0,9      | 0,810             | 1,032             | 1,194            | 1,269                              | 1,037                             | 0,465             | 0,441             | 0,388            | 0,946                             | 1,031                              |
| 1,0      | 0,805             | 1,039             | 1,220            | 1,328                              | 1,064                             | 0,458             | 0,439             | 0,394            | 0,962                             | 1,060                              |
| 1,2      | 0,792             | 1,047             | 1,260            | 1,450                              | 1,120                             | 0,448             | 0,439             | 0,405            | 0,995                             | 1,118                              |
| 1,4      | 0,782             | 1,049             | 1,283            | 1,578                              | 1,180                             | 0,440             | 0,444             | 0,419            | 1,025                             | 1,179                              |
| 1,6      | 0,781             | 1,047             | 1,291            | 1,708                              | 1,238                             | 0,435             | 0,449             | 0,436            | 1,057                             | 1,240                              |
| 1,8      | 0,785             | 1,043             | 1,292            | 1,843                              | 1,296                             | 0,431             | 0,455             | 0,451            | 1,085                             | 1,301                              |
| 2,0      | 0,792             | 1,042             | 1,282            | 1,986                              | 1,355                             | 0,428             | 0,462             | 0,463            | 1,114                             | 1,363                              |
| 2,5      | 0,820             | 1,048             | 1,262            | 2,358                              | 1,510                             | 0,430             | 0,483             | 0,507            | 1,182                             | 1,521                              |
| 3,0      | 0,858             | 1,066             | 1,262            | 2,739                              | 1,664                             | 0,434             | 0,504             | —                | —                                 | 1,693                              |
| 3,5      | 0,903             | 1,100             | 1,278            | 3,117                              | 1,814                             | 0,442             | 0,527             | —                | —                                 | 1,853                              |
| 4,0      | 0,955             | 1,143             | 1,297            | 3,494                              | 1,957                             | 0,454             | 0,548             | —                | —                                 | 1,999                              |
| 4,5      | 1,022             | 1,195             | 1,335            | —                                  | 2,098                             | 0,466             | —                 | —                | —                                 | 2,137                              |
| 5,0      | 1,091             | 1,253             | 1,381            | —                                  | 2,235                             | 0,482             | —                 | —                | —                                 | 2,271                              |
| 5,5      | 1,160             | 1,314             | 1,436            | —                                  | 2,366                             | 0,497             | —                 | —                | —                                 | 2,399                              |
| 6,0      | 1,229             | 1,379             | 1,487            | —                                  | 2,489                             | 0,514             | —                 | —                | —                                 | 2,516                              |



| <i>m</i> | Фумарат натрия | Малеат натрия | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|----------|----------------|---------------|--------------------------------|---------------------------------|---|---|---------------------------------|---------------------------------|
| 0,1      | 0,812          | 0,770         | 0,779                          | 0,805                           | 0,868   | 0,767   | 0,799                           | 0,804                           |
| 0,2      | 0,801          | 0,744         | 0,742                          | 0,774                           | 0,813   | 0,731   | 0,764                           | 0,772                           |
| 0,3      | 0,797          | 0,731         | 0,721                          | 0,753                           | 0,779   | 0,707   | 0,740                           | 0,751                           |
| 0,4      | 0,797          | 0,726         | 0,703                          | 0,741                           | 0,753   | 0,690   | 0,724                           | 0,739                           |
| 0,5      | 0,803          | 0,726         | 0,691                          | 0,733                           | 0,735   | 0,677   | 0,714                           | 0,731                           |
| 0,6      | 0,816          | 0,729         | 0,679                          | 0,727                           | —   | 0,667   | 0,705                           | 0,725                           |
| 0,7      | 0,827          | 0,733         | 0,670                          | 0,722                           | —   | 0,658   | 0,698                           | 0,721                           |
| 0,8      | 0,841          | 0,738         | —                              | 0,718                           | —   | 0,652   | 0,691                           | 0,717                           |
| 0,9      | 0,855          | 0,742         | —                              | 0,714                           | —   | 0,646   | 0,686                           | 0,714                           |
| 1,0      | 0,870          | 0,747         | —                              | 0,711                           | —   | 0,640   | 0,681                           | 0,712                           |
| 1,2      | 0,894          | 0,760         | —                              | 0,709                           | —   | 0,632   | 0,677                           | 0,711                           |
| 1,4      | 0,920          | 0,773         | —                              | 0,711                           | —   | 0,628   | 0,677                           | 0,713                           |
| 1,6      | 0,949          | 0,788         | —                              | 0,716                           | —   | 0,624   | 0,679                           | 0,716                           |
| 1,8      | 0,972          | 0,804         | —                              | 0,722                           | —   | 0,623   | 0,684                           | 0,722                           |
| 2,0      | 0,993          | 0,820         | —                              | 0,730                           | —   | 0,623   | —                               | —                               |
| 2,5      | —              | 0,863         | —                              | 0,757                           | —   | 0,626   | —                               | —                               |
| 3,0      | —              | 0,910         | —                              | 0,794                           | —   | 0,635   | —                               | —                               |
| 3,5      | —              | —             | —                              | 0,830                           | —   | 0,647   | —                               | —                               |
| 4,0      | —              | —             | —                              | —                               | —   | 0,660   | —                               | —                               |
| 4,5      | —              | —             | —                              | —                               | —   | 0,673   | —                               | —                               |
| 5,0      | —              | —             | —                              | —                               | —   | 0,686   | —                               | —                               |
| 5,5      | —              | —             | —                              | —                               | —   | 0,699   | —                               | —                               |
| 6,0      | —              | —             | —                              | —                               | —   | —   | —                               | —                               |



## Осмотический коэффициент электролитов при 25°

| $m$ | BeSO <sub>4</sub> | MgSO <sub>4</sub> | MnSO <sub>4</sub> | NiSO <sub>4</sub> | CuSO <sub>4</sub> | ZnSO <sub>4</sub> | CdSO <sub>4</sub> | UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | AlCl <sub>3</sub> | ScCl <sub>3</sub> |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| 0,1 | 0,582             | 0,606             | 0,587             | 0,581             | 0,561             | 0,590             | 0,565             | 0,529                           | 0,819             | 0,797             |
| 0,2 | 0,560             | 0,562             | 0,538             | 0,533             | 0,515             | 0,533             | 0,513             | 0,488                           | 0,841             | 0,827             |
| 0,3 | 0,544             | 0,546             | 0,516             | 0,508             | 0,494             | 0,506             | 0,490             | 0,463                           | 0,889             | 0,868             |
| 0,4 | 0,536             | 0,529             | 0,501             | 0,488             | 0,478             | 0,492             | 0,476             | 0,460                           | 0,947             | 0,917             |
| 0,5 | 0,535             | 0,522             | 0,490             | 0,475             | 0,469             | 0,483             | 0,466             | 0,462                           | 1,008             | 0,969             |
| 0,6 | 0,540             | 0,518             | 0,481             | 0,465             | 0,462             | 0,476             | 0,458             | 0,465                           | 1,074             | 1,027             |
| 0,7 | 0,548             | 0,517             | 0,475             | 0,458             | 0,458             | 0,473             | 0,452             | 0,470                           | 1,145             | 1,090             |
| 0,8 | 0,555             | 0,518             | 0,472             | 0,456             | 0,457             | 0,473             | 0,450             | 0,477                           | 1,220             | 1,156             |
| 0,9 | 0,565             | 0,520             | 0,472             | 0,456             | 0,458             | 0,474             | 0,449             | 0,485                           | 1,299             | 1,222             |
| 1,0 | 0,580             | 0,525             | 0,475             | 0,459             | 0,461             | 0,478             | 0,452             | 0,495                           | 1,382             | 1,291             |
| 1,2 | 0,608             | 0,542             | 0,485             | 0,472             | 0,473             | 0,489             | 0,461             | 0,517                           | 1,560             | 1,430             |
| 1,4 | 0,640             | 0,567             | 0,504             | 0,492             | 0,491             | 0,508             | 0,476             | 0,542                           | 1,749             | 1,572             |
| 1,6 | 0,676             | 0,597             | 0,527             | 0,517             | —                 | 0,533             | 0,496             | 0,571                           | 1,951             | 1,718             |
| 1,8 | 0,715             | 0,630             | 0,556             | 0,551             | —                 | 0,566             | 0,522             | 0,600                           | 2,175             | 1,869             |
| 2,0 | 0,757             | 0,666             | 0,588             | 0,589             | —                 | 0,602             | 0,551             | 0,628                           | —                 | —                 |
| 2,5 | 0,889             | 0,780             | 0,677             | 0,708             | —                 | 0,717             | 0,632             | 0,710                           | —                 | —                 |
| 3,0 | 1,019             | 0,992             | 0,782             | —                 | —                 | 0,861             | 0,726             | 0,792                           | —                 | —                 |
| 3,5 | 1,171             | —                 | 0,909             | —                 | —                 | 1,033             | 0,832             | 0,873                           | —                 | —                 |
| 4,0 | 1,327             | —                 | 1,048             | —                 | —                 | —                 | —                 | 0,951                           | —                 | —                 |
| 4,5 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | 1,025                           | —                 | —                 |
| 5,0 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | 1,092                           | —                 | —                 |
| 5,5 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | 1,150                           | —                 | —                 |
| 6,0 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | —                 | 1,198                           | —                 | —                 |



Таблица 8

**Осмотический коэффициент электролитов при 25°**

| $m$ | $K_3Fe(CN)_6$ | $K_4Fe(CN)_6$ | $Al_2(SO_4)_3$ | $Cr_2(SO_4)_3$ | $Th(NO_3)_4$ |
|-----|---------------|---------------|----------------|----------------|--------------|
| 0,1 | 0,727         | 0,595         | 0,420          | 0,414          | 0,675        |
| 0,2 | 0,695         | 0,556         | 0,390          | 0,401          | 0,685        |
| 0,3 | 0,682         | 0,535         | 0,391          | 0,412          | 0,705        |
| 0,4 | 0,678         | 0,518         | 0,421          | 0,437          | 0,734        |
| 0,5 | 0,676         | 0,506         | 0,477          | 0,473          | 0,770        |
| 0,6 | 0,676         | 0,498         | 0,545          | 0,524          | 0,807        |
| 0,7 | 0,679         | 0,494         | 0,625          | 0,585          | 0,846        |
| 0,8 | 0,685         | 0,494         | 0,718          | 0,657          | 0,885        |
| 0,9 | 0,694         | 0,501         | 0,809          | 0,740          | 0,925        |
| 1,0 | 0,705         | —             | 0,922          | 0,832          | 0,965        |
| 1,2 | 0,727         | —             | —              | 1,031          | 1,044        |
| 1,4 | 0,750         | —             | —              | —              | 1,120        |
| 1,6 | —             | —             | —              | —              | 1,192        |
| 1,8 | —             | —             | —              | —              | 1,259        |
| 2,0 | —             | —             | —              | —              | 1,325        |
| 2,5 | —             | —             | —              | —              | 1,455        |
| 3,0 | —             | —             | —              | —              | 1,546        |
| 3,5 | —             | —             | —              | —              | 1,616        |
| 4,0 | —             | —             | —              | —              | 1,659        |
| 4,5 | —             | —             | —              | —              | 1,688        |
| 5,0 | —             | —             | —              | —              | 1,706        |

Таблица 9

## Коэффициент активности электролитов при 25°

| $m$ | HCl   | HBr   | HJ    | HClO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | LiOH  | LiCl  | LiBr  | LiJ   | LiClO <sub>4</sub> | LiNO <sub>3</sub> |
|-----|-------|-------|-------|-------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------|-------------------|
| 0,1 | 0,796 | 0,805 | 0,818 | 0,803             | 0,791            | 0,718 | 0,790 | 0,796 | 0,815 | 0,812              | 0,788             |
| 0,2 | 0,767 | 0,782 | 0,807 | 0,778             | 0,754            | 0,663 | 0,757 | 0,766 | 0,802 | 0,794              | 0,752             |
| 0,3 | 0,756 | 0,777 | 0,811 | 0,768             | 0,735            | 0,628 | 0,744 | 0,756 | 0,804 | 0,792              | 0,736             |
| 0,4 | 0,755 | 0,781 | 0,823 | 0,766             | 0,725            | 0,603 | 0,740 | 0,752 | 0,813 | 0,798              | 0,728             |
| 0,5 | 0,757 | 0,789 | 0,839 | 0,769             | 0,720            | 0,583 | 0,739 | 0,753 | 0,824 | 0,808              | 0,726             |
| 0,6 | 0,763 | 0,801 | 0,860 | 0,776             | 0,717            | 0,566 | 0,743 | 0,758 | 0,838 | 0,820              | 0,727             |
| 0,7 | 0,772 | 0,815 | 0,883 | 0,785             | 0,717            | 0,553 | 0,748 | 0,767 | 0,852 | 0,834              | 0,729             |
| 0,8 | 0,783 | 0,832 | 0,908 | 0,795             | 0,718            | 0,541 | 0,755 | 0,777 | 0,870 | 0,852              | 0,733             |
| 0,9 | 0,795 | 0,850 | 0,935 | 0,808             | 0,721            | 0,532 | 0,764 | 0,789 | 0,888 | 0,869              | 0,737             |
| 1,0 | 0,809 | 0,871 | 0,963 | 0,823             | 0,724            | 0,523 | 0,774 | 0,803 | 0,910 | 0,887              | 0,743             |
| 1,2 | 0,840 | 0,917 | 1,027 | 0,858             | 0,734            | 0,512 | 0,796 | 0,837 | 0,955 | 0,931              | 0,757             |
| 1,4 | 0,876 | 0,969 | 1,098 | 0,900             | 0,745            | 0,503 | 0,823 | 0,874 | 1,007 | 0,979              | 0,774             |
| 1,6 | 0,916 | 1,029 | 1,175 | 0,947             | 0,758            | 0,496 | 0,853 | 0,917 | 1,063 | 1,034              | 0,792             |
| 1,8 | 0,960 | 1,094 | 1,260 | 0,998             | 0,775            | 0,489 | 0,885 | 0,964 | 1,127 | 1,093              | 0,812             |
| 2,0 | 1,009 | 1,168 | 1,356 | 1,055             | 0,793            | 0,485 | 0,921 | 1,015 | 1,198 | 1,158              | 0,835             |
| 2,5 | 1,147 | 1,389 | 1,641 | 1,227             | 0,846            | 0,475 | 1,026 | 1,161 | 1,418 | 1,350              | 0,896             |
| 3,0 | 1,316 | 1,674 | 2,015 | 1,448             | 0,909            | 0,467 | 1,156 | 1,341 | 1,715 | 1,582              | 0,966             |
| 3,5 | 1,518 | —     | —     | 1,726             | —                | 0,460 | 1,317 | 1,584 | —     | 1,866              | 1,044             |
| 4,0 | 1,762 | —     | —     | 2,08              | —                | 0,454 | 1,510 | 1,897 | —     | 2,18               | 1,125             |
| 4,5 | 2,04  | —     | —     | 2,53              | —                | —     | 1,741 | 2,28  | —     | —                  | 1,215             |
| 5,0 | 2,38  | —     | —     | 3,11              | —                | —     | 2,02  | 2,74  | —     | —                  | 1,310             |
| 5,5 | 2,77  | —     | —     | 3,83              | —                | —     | 2,34  | 3,27  | —     | —                  | 1,407             |
| 6,0 | 3,22  | —     | —     | 4,76              | —                | —     | 2,72  | 3,92  | —     | —                  | 1,506             |

## Коэффициент активности электролитов при 25°

| <i>m</i> | Ацетат лития | LiТоl | NaOH  | NaF   | NaCl  | NaBr  | NaI   | NaClO <sub>3</sub> | NaClO <sub>4</sub> | NaBrO <sub>3</sub> | NaNO <sub>3</sub> | Формиат натрия | Ацетат натрия | Пропионат натрия |
|----------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|----------------|---------------|------------------|
| 0,1      | 0,784        | 0,772 | 0,764 | 0,765 | 0,778 | 0,782 | 0,787 | 0,772              | 0,775              | 0,758              | 0,762             | 0,778          | 0,791         | 0,800            |
| 0,2      | 0,742        | 0,723 | 0,725 | 0,710 | 0,735 | 0,741 | 0,751 | 0,720              | 0,729              | 0,696              | 0,703             | 0,734          | 0,757         | 0,772            |
| 0,3      | 0,721        | 0,695 | 0,706 | 0,676 | 0,710 | 0,719 | 0,735 | 0,688              | 0,701              | 0,657              | 0,666             | 0,710          | 0,744         | 0,763            |
| 0,4      | 0,709        | 0,674 | 0,695 | 0,651 | 0,693 | 0,704 | 0,727 | 0,664              | 0,683              | 0,628              | 0,638             | 0,696          | 0,737         | 0,762            |
| 0,5      | 0,700        | 0,659 | 0,688 | 0,632 | 0,681 | 0,697 | 0,723 | 0,645              | 0,668              | 0,605              | 0,617             | 0,685          | 0,735         | 0,764            |
| 0,6      | 0,691        | 0,647 | 0,683 | 0,616 | 0,673 | 0,692 | 0,723 | 0,630              | 0,656              | 0,585              | 0,599             | 0,676          | 0,736         | 0,769            |
| 0,7      | 0,689        | 0,638 | 0,680 | 0,603 | 0,667 | 0,689 | 0,724 | 0,617              | 0,648              | 0,569              | 0,583             | 0,671          | 0,740         | 0,777            |
| 0,8      | 0,688        | 0,630 | 0,677 | 0,592 | 0,662 | 0,687 | 0,727 | 0,606              | 0,641              | 0,554              | 0,570             | 0,667          | 0,745         | 0,787            |
| 0,9      | 0,688        | 0,623 | 0,676 | 0,582 | 0,659 | 0,687 | 0,731 | 0,597              | 0,635              | 0,541              | 0,558             | 0,664          | 0,752         | 0,797            |
| 1,0      | 0,689        | 0,617 | 0,677 | 0,573 | 0,657 | 0,687 | 0,736 | 0,589              | 0,629              | 0,528              | 0,548             | 0,661          | 0,757         | 0,808            |
| 1,2      | 0,693        | 0,605 | 0,679 | —     | 0,654 | 0,692 | 0,747 | 0,575              | 0,622              | 0,507              | 0,530             | 0,658          | 0,769         | 0,833            |
| 1,4      | 0,700        | 0,595 | 0,684 | —     | 0,655 | 0,699 | 0,763 | 0,563              | 0,616              | 0,489              | 0,514             | 0,657          | 0,789         | 0,864            |
| 1,6      | 0,709        | 0,586 | 0,690 | —     | 0,657 | 0,706 | 0,780 | 0,553              | 0,613              | 0,473              | 0,501             | 0,656          | 0,809         | 0,897            |
| 1,8      | 0,719        | 0,575 | 0,698 | —     | 0,662 | 0,718 | 0,799 | 0,545              | 0,611              | 0,461              | 0,489             | 0,657          | 0,829         | 0,932            |
| 2,0      | 0,729        | 0,568 | 0,707 | —     | 0,668 | 0,731 | 0,820 | 0,538              | 0,609              | 0,450              | 0,478             | 0,658          | 0,851         | 0,966            |
| 2,5      | 0,762        | 0,558 | 0,741 | —     | 0,688 | 0,768 | 0,883 | 0,525              | 0,609              | 0,426              | 0,455             | 0,667          | 0,914         | 1,061            |
| 3,0      | 0,798        | 0,556 | 0,782 | —     | 0,714 | 0,812 | 0,963 | 0,515              | 0,611              | —                  | 0,437             | 0,678          | 0,982         | 1,160            |
| 3,5      | 0,837        | 0,559 | 0,833 | —     | 0,746 | 0,865 | 1,053 | 0,508              | 0,617              | —                  | 0,422             | 0,691          | 1,057         | —                |
| 4,0      | 0,877        | 0,566 | 0,901 | —     | 0,783 | 0,929 | —     | —                  | 0,626              | —                  | 0,408             | —              | —             | —                |
| 4,5      | —            | 0,575 | 0,982 | —     | 0,826 | —     | —     | —                  | 0,637              | —                  | 0,396             | —              | —             | —                |
| 5,0      | —            | —     | 1,074 | —     | 0,874 | —     | —     | —                  | 0,649              | —                  | 0,386             | —              | —             | —                |
| 5,5      | —            | —     | 1,178 | —     | 0,928 | —     | —     | —                  | 0,662              | —                  | 0,378             | —              | —             | —                |
| 6,0      | —            | —     | 1,296 | —     | 0,986 | —     | —     | —                  | 0,677              | —                  | 0,371             | —              | —             | —                |

| <i>m</i> | Бутират натрия | Валерат натрия | Капронат натрия | Гептилат натрия | Каприлат натрия | Пеларгонат натрия | Кислый капринат натрия | Кислый малонат натрия | Кислый сукцинат натрия | Кислый адипат натрия | NaToI | NaCNS | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> |
|----------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|-------|-------|----------------------------------|
| 0,1      | 0,800          | 0,800          | 0,803           | 0,803           | —               | —                 | —                      | 0,764                 | 0,765                  | 0,776                | 0,765 | 0,787 | 0,744                            |
| 0,2      | 0,774          | 0,776          | 0,779           | 0,780           | —               | —                 | —                      | 0,709                 | 0,712                  | 0,730                | 0,709 | 0,750 | 0,675                            |
| 0,3      | 0,769          | 0,771          | 0,775           | 0,777           | —               | —                 | —                      | 0,674                 | 0,677                  | 0,703                | 0,674 | 0,731 | 0,629                            |
| 0,4      | 0,774          | 0,780          | 0,783           | 0,780           | —               | —                 | —                      | 0,647                 | 0,653                  | 0,683                | 0,648 | 0,720 | 0,593                            |
| 0,5      | 0,782          | 0,790          | 0,794           | 0,783           | 0,693           | 0,390             | 0,285                  | 0,626                 | 0,635                  | 0,670                | 0,627 | 0,715 | 0,563                            |
| 0,6      | 0,795          | 0,805          | 0,810           | 0,781           | 0,621           | 0,335             | 0,244                  | 0,609                 | 0,618                  | 0,658                | 0,609 | 0,712 | 0,539                            |
| 0,7      | 0,812          | 0,817          | 0,826           | 0,775           | 0,553           | 0,295             | 0,212                  | 0,595                 | 0,607                  | 0,650                | 0,593 | 0,710 | 0,517                            |
| 0,8      | 0,830          | 0,835          | 0,841           | 0,754           | 0,491           | 0,264             | 0,184                  | 0,582                 | 0,596                  | —                    | 0,579 | 0,710 | 0,499                            |
| 0,9      | 0,848          | 0,852          | 0,851           | 0,700           | 0,434           | 0,239             | 0,169                  | 0,572                 | 0,586                  | —                    | 0,566 | 0,711 | 0,483                            |
| 1,0      | 0,868          | 0,868          | 0,858           | 0,650           | 0,401           | 0,219             | 0,147                  | 0,563                 | 0,579                  | —                    | 0,554 | 0,712 | 0,468                            |
| 1,2      | 0,908          | 0,907          | 0,865           | 0,562           | 0,349           | 0,189             | 0,120                  | 0,546                 | 0,565                  | —                    | 0,532 | 0,716 | 0,442                            |
| 1,4      | 0,952          | 0,945          | 0,855           | 0,512           | 0,309           | 0,168             | 0,107                  | 0,533                 | 0,556                  | —                    | 0,511 | 0,723 | 0,420                            |
| 1,6      | 0,992          | 0,984          | 0,830           | 0,468           | 0,279           | 0,152             | 0,097                  | 0,523                 | 0,548                  | —                    | 0,493 | 0,730 | 0,401                            |
| 1,8      | 1,036          | 1,012          | 0,799           | 0,430           | 0,253           | 0,140             | 0,089                  | 0,514                 | 0,543                  | —                    | 0,476 | 0,737 | 0,385                            |
| 2,0      | 1,083          | 1,030          | 0,763           | 0,398           | 0,236           | 0,130             | —                      | 0,507                 | 0,538                  | —                    | 0,460 | 0,744 | 0,371                            |
| 2,5      | 1,182          | 1,027          | 0,673           | 0,340           | 0,206           | 0,126             | —                      | 0,490                 | 0,529                  | —                    | 0,427 | 0,779 | 0,343                            |
| 3,0      | 1,278          | 0,982          | 0,612           | 0,306           | 0,185           | —                 | —                      | 0,477                 | 0,526                  | —                    | 0,402 | 0,814 | 0,320                            |
| 3,5      | 1,368          | 0,901          | 0,576           | 0,284           | —               | —                 | —                      | 0,467                 | 0,524                  | —                    | 0,383 | 0,854 | 0,305                            |
| 4,0      | —              | —              | 0,556           | 0,267           | —               | —                 | —                      | 0,458                 | 0,525                  | —                    | 0,368 | 0,897 | 0,293                            |
| 4,5      | —              | —              | 0,542           | 0,255           | —               | —                 | —                      | 0,451                 | 0,528                  | —                    | —     | —     | 0,283                            |
| 5,0      | —              | —              | —               | 0,245           | —               | —                 | —                      | 0,445                 | 0,534                  | —                    | —     | —     | 0,276                            |
| 5,5      | —              | —              | —               | —               | —               | —                 | —                      | —                     | —                      | —                    | —     | —     | 0,270                            |
| 6,0      | —              | —              | —               | —               | —               | —                 | —                      | —                     | —                      | —                    | —     | —     | 0,265                            |



| <i>m</i> | $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | $\text{NH}_4\text{NO}_3$ | $\text{RbCl}$ | $\text{RbBr}$ | $\text{RbJ}$ | $\text{RbNO}_3$ | Ацетат<br>рубидич | $\text{CsOH}$ | $\text{CsCl}$ | $\text{CsBr}$ | $\text{CsJ}$ | $\text{CsNO}_3$ | Ацетат<br>цезия |
|----------|--------------------------|------------------------|--------------------------|---------------|---------------|--------------|-----------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-----------------|-----------------|
| 0,1      | 0,731                    | 0,770                  | 0,740                    | 0,764         | 0,763         | 0,762        | 0,734           | 0,796             | 0,809         | 0,756         | 0,754         | 0,754        | 0,733           | 0,799           |
| 0,2      | 0,653                    | 0,718                  | 0,677                    | 0,709         | 0,706         | 0,705        | 0,658           | 0,767             | 0,774         | 0,694         | 0,694         | 0,692        | 0,655           | 0,771           |
| 0,3      | 0,602                    | 0,687                  | 0,636                    | 0,675         | 0,673         | 0,671        | 0,606           | 0,756             | 0,757         | 0,656         | 0,654         | 0,651        | 0,602           | 0,761           |
| 0,4      | 0,561                    | 0,665                  | 0,606                    | 0,652         | 0,650         | 0,647        | 0,565           | 0,753             | 0,752         | 0,628         | 0,626         | 0,621        | 0,561           | 0,759           |
| 0,5      | 0,529                    | 0,649                  | 0,582                    | 0,634         | 0,632         | 0,629        | 0,534           | 0,755             | 0,752         | 0,606         | 0,603         | 0,599        | 0,528           | 0,762           |
| 0,6      | 0,501                    | 0,636                  | 0,562                    | 0,620         | 0,617         | 0,614        | 0,508           | 0,759             | 0,755         | 0,589         | 0,586         | 0,581        | 0,501           | 0,768           |
| 0,7      | 0,477                    | 0,625                  | 0,545                    | 0,608         | 0,605         | 0,602        | 0,485           | 0,766             | 0,761         | 0,575         | 0,571         | 0,567        | 0,478           | 0,776           |
| 0,8      | 0,456                    | 0,617                  | 0,530                    | 0,599         | 0,595         | 0,591        | 0,465           | 0,773             | 0,767         | 0,563         | 0,558         | 0,554        | 0,458           | 0,783           |
| 0,9      | 0,438                    | 0,609                  | 0,516                    | 0,590         | 0,586         | 0,583        | 0,446           | 0,782             | 0,775         | 0,553         | 0,547         | 0,543        | 0,439           | 0,792           |
| 1,0      | 0,421                    | 0,603                  | 0,504                    | 0,583         | 0,578         | 0,575        | 0,430           | 0,792             | 0,785         | 0,544         | 0,538         | 0,533        | 0,422           | 0,802           |
| 1,2      | 0,393                    | 0,592                  | 0,483                    | 0,572         | 0,565         | 0,562        | 0,402           | 0,815             | —             | 0,529         | 0,523         | 0,516        | 0,393           | 0,826           |
| 1,4      | 0,369                    | 0,584                  | 0,464                    | 0,563         | 0,556         | 0,551        | 0,377           | 0,840             | —             | 0,518         | 0,510         | 0,501        | 0,368           | 0,853           |
| 1,6      | 0,348                    | 0,578                  | 0,447                    | 0,556         | 0,547         | 0,544        | 0,356           | 0,869             | —             | 0,509         | 0,500         | 0,489        | —               | 0,883           |
| 1,8      | 0,332                    | 0,574                  | 0,433                    | 0,551         | 0,541         | 0,537        | 0,338           | 0,900             | —             | 0,501         | 0,493         | 0,479        | —               | 0,916           |
| 2,0      | —                        | 0,570                  | 0,419                    | 0,546         | 0,536         | 0,533        | 0,321           | 0,933             | —             | 0,496         | 0,486         | 0,470        | —               | 0,950           |
| 2,5      | —                        | 0,564                  | 0,391                    | 0,539         | 0,526         | 0,524        | 0,285           | 1,023             | —             | 0,485         | 0,474         | 0,450        | —               | 1,041           |
| 3,0      | —                        | 0,561                  | 0,368                    | 0,536         | 0,520         | 0,518        | 0,257           | 1,126             | —             | 0,479         | 0,465         | 0,434        | —               | 1,145           |
| 3,5      | —                        | 0,560                  | 0,348                    | 0,536         | 0,516         | 0,516        | 0,234           | 1,240             | —             | 0,475         | 0,460         | —            | —               | 1,263           |
| 4,0      | —                        | 0,560                  | 0,331                    | 0,538         | 0,514         | 0,515        | 0,216           | —                 | —             | 0,474         | 0,457         | —            | —               | —               |
| 4,5      | —                        | 0,561                  | 0,316                    | 0,541         | 0,514         | 0,516        | 0,200           | —                 | —             | 0,474         | 0,455         | —            | —               | —               |
| 5,0      | —                        | 0,562                  | 0,302                    | 0,546         | 0,515         | 0,517        | —               | —                 | —             | 0,475         | 0,453         | —            | —               | —               |
| 5,5      | —                        | 0,563                  | 0,290                    | —             | —             | —            | —               | —                 | —             | 0,477         | —             | —            | —               | —               |
| 6,0      | —                        | 0,564                  | 0,279                    | —             | —             | —            | —               | —                 | —             | 0,480         | —             | —            | —               | —               |



Таблица 12

Коэффициент активности электролитов при 25°

| $m$ | AgNO <sub>3</sub> | TiClO <sub>4</sub> | TiNO <sub>3</sub> | Ацетат таллия |
|-----|-------------------|--------------------|-------------------|---------------|
| 0,1 | 0,734             | 0,730              | 0,702             | 0,750         |
| 0,2 | 0,657             | 0,652              | 0,606             | 0,686         |
| 0,3 | 0,606             | 0,599              | 0,545             | 0,644         |
| 0,4 | 0,567             | 0,559              | 0,500             | 0,614         |
| 0,5 | 0,536             | 0,527              | —                 | 0,589         |
| 0,6 | 0,509             | —                  | —                 | 0,570         |
| 0,7 | 0,485             | —                  | —                 | 0,553         |
| 0,8 | 0,464             | —                  | —                 | 0,539         |
| 0,9 | 0,446             | —                  | —                 | 0,526         |
| 1,0 | 0,429             | —                  | —                 | 0,515         |
| 1,2 | 0,390             | —                  | —                 | 0,496         |
| 1,4 | 0,374             | —                  | —                 | 0,480         |
| 1,6 | 0,352             | —                  | —                 | 0,466         |
| 1,8 | 0,333             | —                  | —                 | 0,454         |
| 2,0 | 0,316             | —                  | —                 | 0,444         |
| 2,5 | 0,280             | —                  | —                 | 0,422         |
| 3,0 | 0,252             | —                  | —                 | 0,405         |
| 3,5 | 0,229             | —                  | —                 | 0,389         |
| 4,0 | 0,210             | —                  | —                 | 0,376         |
| 4,5 | 0,194             | —                  | —                 | 0,364         |
| 5,0 | 0,181             | —                  | —                 | 0,354         |
| 5,5 | 0,169             | —                  | —                 | 0,344         |
| 6,0 | 0,159             | —                  | —                 | 0,335         |

## Коэффициент активности электролитов при 25°

| $m$ | MgCl <sub>2</sub> | MgBr <sub>2</sub> | MgJ <sub>2</sub> | Mg (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Ацетат<br>магния | CaCl <sub>2</sub> | CaBr <sub>2</sub> | CaJ <sub>2</sub> | Ca (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|-----|-------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 0,1 | 0,528             | 0,542             | 0,571            | 0,577                               | 0,522                              | 0,459            | 0,518             | 0,532             | 0,552            | 0,557                               | 0,488                              |
| 0,2 | 0,488             | 0,512             | 0,550            | 0,565                               | 0,480                              | 0,397            | 0,472             | 0,491             | 0,524            | 0,532                               | 0,429                              |
| 0,3 | 0,476             | 0,511             | 0,558            | 0,576                               | 0,467                              | 0,366            | 0,455             | 0,481             | 0,524            | 0,532                               | 0,397                              |
| 0,4 | 0,474             | 0,520             | 0,575            | 0,599                               | 0,465                              | 0,347            | 0,448             | 0,482             | 0,535            | 0,544                               | 0,378                              |
| 0,5 | 0,480             | 0,538             | 0,605            | 0,633                               | 0,469                              | 0,335            | 0,448             | 0,490             | 0,553            | 0,564                               | 0,365                              |
| 0,6 | 0,490             | 0,564             | 0,643            | 0,673                               | 0,478                              | 0,326            | 0,453             | 0,504             | 0,576            | 0,589                               | 0,356                              |
| 0,7 | 0,505             | 0,591             | 0,688            | 0,723                               | 0,488                              | 0,320            | 0,460             | 0,521             | 0,605            | 0,618                               | 0,349                              |
| 0,8 | 0,521             | 0,627             | 0,742            | 0,780                               | 0,501                              | 0,316            | 0,470             | 0,542             | 0,641            | 0,654                               | 0,344                              |
| 0,9 | 0,543             | 0,668             | 0,805            | 0,849                               | 0,518                              | 0,314            | 0,484             | 0,567             | 0,682            | 0,695                               | 0,340                              |
| 1,0 | 0,569             | 0,714             | 0,879            | 0,925                               | 0,536                              | 0,313            | 0,500             | 0,596             | 0,731            | 0,743                               | 0,338                              |
| 1,2 | 0,630             | 0,826             | 1,053            | 1,112                               | 0,580                              | 0,314            | 0,539             | 0,664             | 0,840            | 0,853                               | 0,337                              |
| 1,4 | 0,708             | 0,962             | 1,272            | 1,355                               | 0,631                              | 0,316            | 0,587             | 0,746             | 0,978            | 0,992                               | 0,337                              |
| 1,6 | 0,802             | 1,128             | 1,556            | 1,667                               | 0,691                              | 0,321            | 0,644             | 0,846             | 1,148            | 1,161                               | 0,339                              |
| 1,8 | 0,914             | 1,333             | 1,928            | 2,08                                | 0,758                              | 0,327            | 0,712             | 0,968             | 1,356            | 1,372                               | 0,342                              |
| 2,0 | 1,051             | 1,593             | 2,39             | 2,59                                | 0,835                              | 0,336            | 0,792             | 1,119             | 1,617            | 1,634                               | 0,347                              |
| 2,5 | 1,538             | 2,56              | 4,27             | 4,78                                | 1,088                              | 0,358            | 1,063             | 1,654             | —                | 2,62                                | 0,362                              |
| 3,0 | 2,32              | 4,20              | 7,81             | 8,99                                | 1,449                              | 0,386            | 1,483             | 2,53              | —                | 4,21                                | 0,382                              |
| 3,5 | 3,55              | 7,06              | 14,8             | 17,26                               | 1,936                              | 0,414            | 2,08              | 3,88              | —                | 6,76                                | 0,407                              |
| 4,0 | 5,53              | 12,0              | 28,6             | 33,3                                | 2,59                               | 0,445            | 2,93              | 6,27              | —                | 10,77                               | 0,438                              |
| 4,5 | 8,72              | 20,8              | 56,7             | —                                   | 3,50                               | —                | 4,17              | 10,64             | —                | 17,02                               | 0,472                              |
| 5,0 | 13,92             | 36,1              | 113              | —                                   | 4,74                               | —                | 5,89              | 18,43             | —                | 26,7                                | 0,510                              |
| 5,5 | —                 | —                 | —                | —                                   | —                                  | —                | 8,18              | 31,7              | —                | 41,7                                | 0,551                              |
| 6,0 | —                 | —                 | —                | —                                   | —                                  | —                | 11,11             | 55,7              | —                | 63,7                                | 0,596                              |

| <i>m</i> | SrCl <sub>2</sub> | SrBr <sub>2</sub> | SrJ <sub>2</sub> | Sr (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Sr (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | BaCl <sub>2</sub> | BaBr <sub>2</sub> | BaJ <sub>2</sub> | Ba (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Ацетат бария |
|----------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| 0,1      | 0,515             | 0,527             | 0,549            | 0,528                               | 0,478                              | 0,508             | 0,517             | 0,536            | 0,524                               | 0,431                              | 0,462        |
| 0,2      | 0,466             | 0,483             | 0,516            | 0,494                               | 0,410                              | 0,450             | 0,469             | 0,503            | 0,481                               | 0,345                              | 0,406        |
| 0,3      | 0,446             | 0,468             | 0,513            | 0,488                               | 0,373                              | 0,425             | 0,450             | 0,496            | 0,464                               | 0,295                              | 0,380        |
| 0,4      | 0,436             | 0,465             | 0,520            | 0,494                               | 0,348                              | 0,411             | 0,440             | 0,504            | 0,459                               | 0,262                              | 0,366        |
| 0,5      | 0,433             | 0,467             | 0,532            | 0,507                               | 0,329                              | 0,403             | 0,438             | 0,517            | 0,462                               | —                                  | 0,356        |
| 0,6      | 0,434             | 0,473             | 0,551            | 0,525                               | 0,314                              | 0,397             | 0,442             | 0,534            | 0,469                               | —                                  | 0,349        |
| 0,7      | 0,437             | 0,484             | 0,573            | 0,546                               | 0,302                              | 0,397             | 0,446             | 0,556            | 0,477                               | —                                  | 0,344        |
| 0,8      | 0,445             | 0,497             | 0,603            | 0,573                               | 0,292                              | 0,397             | 0,452             | 0,581            | 0,487                               | —                                  | 0,340        |
| 0,9      | 0,453             | 0,515             | 0,637            | 0,604                               | 0,283                              | 0,397             | 0,462             | 0,610            | 0,500                               | —                                  | 0,337        |
| 1,0      | 0,465             | 0,535             | 0,675            | 0,638                               | 0,275                              | 0,401             | 0,473             | 0,642            | 0,513                               | —                                  | 0,334        |
| 1,2      | 0,493             | 0,583             | 0,767            | 0,718                               | 0,262                              | 0,411             | 0,500             | 0,716            | 0,545                               | —                                  | 0,329        |
| 1,4      | 0,528             | 0,643             | 0,878            | 0,812                               | 0,253                              | 0,424             | 0,533             | 0,805            | 0,581                               | —                                  | 0,323        |
| 1,6      | 0,570             | 0,715             | 1,013            | 0,928                               | 0,244                              | 0,439             | 0,571             | 0,914            | 0,622                               | —                                  | 0,319        |
| 1,8      | 0,619             | 0,800             | 1,181            | 1,060                               | 0,238                              | 0,455             | 0,614             | 1,043            | 0,674                               | —                                  | 0,314        |
| 2,0      | 0,675             | 0,906             | 1,396            | 1,220                               | 0,232                              | —                 | 0,661             | 1,208            | 0,718                               | —                                  | 0,309        |
| 2,5      | 0,862             | —                 | —                | 1,755                               | 0,223                              | —                 | —                 | —                | 0,868                               | —                                  | 0,294        |
| 3,0      | 1,135             | —                 | —                | 2,57                                | 0,217                              | —                 | —                 | —                | 1,047                               | —                                  | 0,278        |
| 3,5      | 1,504             | —                 | —                | 3,68                                | 0,214                              | —                 | —                 | —                | 1,287                               | —                                  | 0,263        |
| 4,0      | 1,993             | —                 | —                | 5,20                                | 0,212                              | —                 | —                 | —                | 1,545                               | —                                  | —            |
| 4,5      | —                 | —                 | —                | 7,30                                | —                                  | —                 | —                 | —                | 1,826                               | —                                  | —            |
| 5,0      | —                 | —                 | —                | 10,09                               | —                                  | —                 | —                 | —                | 2,13                                | —                                  | —            |
| 5,5      | —                 | —                 | —                | 13,73                               | —                                  | —                 | —                 | —                | —                                   | —                                  | —            |
| 6,0      | —                 | —                 | —                | 18,43                               | —                                  | —                 | —                 | —                | —                                   | —                                  | —            |

## Коэффициент активности электролитов при 25°

| <i>m</i> | MnCl <sub>2</sub> | FeCl <sub>2</sub> | CoCl <sub>2</sub> | CoBr <sub>2</sub> | CoJ <sub>2</sub> | Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | NiCl <sub>2</sub> | CuCl <sub>2</sub> | Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | ZnCl <sub>2</sub> | ZnBr <sub>2</sub> | ZnJ <sub>2</sub> |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 0,1      | 0,518             | 0,520             | 0,523             | 0,540             | 0,56             | 0,521                              | 0,523             | 0,510             | 0,512                              | 0,518             | 0,547             | 0,572            |
| 0,2      | 0,471             | 0,475             | 0,479             | 0,507             | 0,54             | 0,474                              | 0,479             | 0,457             | 0,461                              | 0,465             | 0,510             | 0,550            |
| 0,3      | 0,452             | 0,456             | 0,463             | 0,503             | 0,55             | 0,455                              | 0,463             | 0,431             | 0,440                              | 0,435             | 0,502             | 0,555            |
| 0,4      | 0,444             | 0,450             | 0,459             | 0,511             | 0,57             | 0,448                              | 0,460             | 0,419             | 0,430                              | 0,413             | 0,504             | 0,573            |
| 0,5      | 0,442             | 0,452             | 0,462             | 0,526             | 0,60             | 0,448                              | 0,464             | 0,413             | 0,427                              | 0,396             | 0,511             | 0,605            |
| 0,6      | 0,445             | 0,456             | 0,470             | 0,548             | 0,64             | 0,451                              | 0,471             | 0,411             | 0,428                              | 0,382             | 0,519             | 0,635            |
| 0,7      | 0,450             | 0,465             | 0,479             | 0,574             | 0,69             | 0,458                              | 0,482             | 0,411             | 0,432                              | 0,371             | 0,528             | 0,672            |
| 0,8      | 0,457             | 0,475             | 0,492             | 0,605             | 0,74             | 0,468                              | 0,496             | 0,412             | 0,438                              | 0,359             | 0,537             | 0,713            |
| 0,9      | 0,468             | 0,490             | 0,511             | 0,641             | 0,81             | 0,480                              | 0,515             | 0,415             | 0,446                              | 0,350             | 0,547             | 0,750            |
| 1,0      | 0,481             | 0,508             | 0,531             | 0,682             | 0,88             | 0,493                              | 0,535             | 0,419             | 0,456                              | 0,341             | 0,552             | 0,788            |
| 1,2      | 0,509             | 0,549             | 0,578             | 0,780             | 1,05             | 0,526                              | 0,586             | 0,427             | 0,479                              | 0,325             | 0,561             | 0,857            |
| 1,4      | 0,544             | 0,598             | 0,634             | 0,904             | 1,27             | 0,566                              | 0,647             | 0,435             | 0,504                              | 0,311             | 0,567             | 0,914            |
| 1,6      | 0,583             | 0,656             | 0,699             | 1,057             | 1,54             | 0,613                              | 0,720             | 0,446             | 0,534                              | 0,302             | 0,569             | 0,957            |
| 1,8      | 0,626             | 0,722             | 0,773             | 1,241             | 1,89             | 0,668                              | 0,805             | 0,457             | 0,570                              | 0,295             | 0,570             | 0,991            |
| 2,0      | 0,671             | 0,797             | 0,860             | 1,462             | 2,3              | 0,730                              | 0,906             | 0,468             | 0,610                              | 0,291             | 0,572             | 1,012            |
| 2,5      | 0,796             | —                 | 1,120             | 2,23              | 3,4              | 0,926                              | 1,236             | 0,496             | 0,728                              | 0,287             | 0,581             | 1,053            |
| 3,0      | 0,938             | —                 | 1,458             | 3,38              | 7,4              | 1,189                              | 1,692             | 0,522             | 0,905                              | 0,289             | 0,598             | 1,106            |
| 3,5      | 1,088             | —                 | 1,832             | 5,04              | 13,2             | 1,535                              | 2,26              | 0,549             | 1,120                              | 0,297             | 0,626             | 1,170            |
| 4,0      | 1,240             | —                 | 2,22              | 7,54              | 23               | 1,984                              | 2,96              | 0,575             | 1,384                              | 0,309             | 0,664             | 1,239            |
| 4,5      | 1,401             | —                 | —                 | 10,90             | 39               | 2,57                               | 3,76              | 0,599             | 1,693                              | 0,330             | 0,714             | 1,336            |
| 5,0      | 1,56              | —                 | —                 | 15,19             | 60               | 3,33                               | 4,69              | 0,623             | 2,05                               | 0,356             | 0,774             | 1,453            |
| 5,5      | 1,72              | —                 | —                 | —                 | 80               | —                                  | —                 | 0,650             | 2,48                               | 0,385             | 0,845             | 1,588            |
| 6,0      | 1,89              | —                 | —                 | —                 | 99               | —                                  | —                 | 0,676             | 2,99                               | 0,420             | 0,930             | 1,747            |

Продолжение табл. 14

| <i>m</i> | Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CdCl <sub>2</sub> | CdBr <sub>2</sub> | CdJ <sub>2</sub> | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
|----------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|---|
| 0,1      | 0,568                              | 0,530                             | 0,2280            | 0,1900            | 0,1060           | 0,516                             | 0,525                              | 0,405                             | 0,539                           | 0,604  | 0,543   |
| 0,2      | 0,552                              | 0,487                             | 0,1638            | 0,132             | 0,0685           | 0,467                             | 0,483                              | 0,316                             | 0,505                           | 0,612  | 0,512   |
| 0,3      | 0,560                              | 0,472                             | 0,1329            | 0,105             | 0,0523           | 0,445                             | 0,467                              | 0,267                             | 0,497                           | 0,646  | 0,510   |
| 0,4      | 0,583                              | 0,467                             | 0,1139            | 0,089             | 0,0433           | 0,433                             | 0,462                              | 0,234                             | 0,500                           | 0,698  | 0,518   |
| 0,5      | 0,615                              | 0,471                             | 0,1006            | 0,0780            | 0,0376           | 0,428                             | 0,465                              | 0,210                             | 0,512                           | 0,762  | 0,534   |
| 0,6      | 0,655                              | 0,478                             | 0,0905            | 0,0699            | 0,0337           | 0,426                             | 0,471                              | 0,192                             | 0,527                           | 0,841  | 0,555   |
| 0,7      | 0,704                              | 0,487                             | 0,0827            | 0,0638            | 0,0307           | 0,426                             | 0,479                              | 0,176                             | 0,544                           | 0,935  | 0,578   |
| 0,8      | 0,763                              | 0,499                             | 0,0765            | 0,0591            | 0,0285           | 0,428                             | 0,491                              | 0,164                             | 0,565                           | 1,049  | 0,608   |
| 0,9      | 0,831                              | 0,51b                             | 0,0713            | 0,0551            | 0,0267           | 0,431                             | 0,506                              | 0,154                             | 0,589                           | 1,183  | 0,641   |
| 1,0      | 0,909                              | 0,533                             | 0,0669            | 0,0518            | 0,0251           | 0,436                             | 0,523                              | 0,145                             | 0,614                           | 1,341  | 0,679   |
| 1,2      | 1,102                              | 0,572                             | 0,0599            | 0,0468            | 0,0228           | 0,449                             | 0,563                              | 0,130                             | 0,671                           | 1,741  | 0,761   |
| 1,4      | 1,356                              | 0,623                             | 0,0546            | 0,0431            | 0,0214           | 0,463                             | 0,613                              | 0,118                             | 0,737                           | 2,30   | 0,855   |
| 1,6      | 1,681                              | 0,677                             | 0,0504            | 0,0402            | 0,0199           | 0,481                             | 0,669                              | 0,109                             | 0,808                           | 3,06   | 0,943   |
| 1,8      | 2,11                               | 0,741                             | 0,0469            | 0,0380            | 0,0189           | 0,498                             | 0,734                              | 0,102                             | 0,885                           | 4,14   | 1,083   |
| 2,0      | 2,68                               | 0,814                             | 0,0441            | 0,0361            | 0,0180           | 0,518                             | 0,809                              | 0,095                             | 0,968                           | 5,70   | 1,218   |
| 2,5      | 5,04                               | 1,045                             | 0,0389            | 0,0328            | 0,0168           | 0,573                             | 1,045                              | —                                 | 1,216                           | 12,90  | 1,602   |
| 3,0      | 9,77                               | 1,358                             | 0,0352            | 0,0305            | —                | —                                 | 1,386                              | —                                 | 1,535                           | 29,8   | 2,00  |
| 3,5      | 19,17                              | 1,766                             | 0,0325            | 0,0290            | —                | —                                 | 1,831                              | —                                 | —                               | 67,9   | 2,37  |
| 4,0      | 37,9                               | 2,30                              | 0,0306            | 0,0278            | —                | —                                 | 2,39                               | —                                 | —                               | 154,6  | 2,64  |
| 4,5      | —                                  | 2,98                              | 0,0291            | —                 | —                | —                                 | 3,22                               | —                                 | —                               | 345  | 2,85  |
| 5,0      | —                                  | 3,86                              | 0,0279            | —                 | —                | —                                 | 4,05                               | —                                 | —                               | 724  | 3,01  |
| 5,5      | —                                  | 5,07                              | 0,0270            | —                 | —                | —                                 | 5,23                               | —                                 | —                               | 1457   | 3,20  |
| 6,0      | —                                  | 6,38                              | 0,0263            | —                 | —                | —                                 | 6,67                               | —                                 | —                               | —  | —   |

Таблица 15

## Коэффициент активности электролитов при 25°

| $m$ | $\text{Li}_2\text{SO}_4$ | $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Фумарат натрия | Малеат натрия | $\text{K}_2\text{SO}_4$ | $\text{K}_2\text{CrO}_4$ | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ | $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ |
|-----|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------|---------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,1 | 0,478                    | 0,452                    | 0,479                     | 0,466                             | 0,468          | 0,427         | 0,436                   | 0,466                    | 0,423                        | 0,460                    | 0,464                    |
| 0,2 | 0,406                    | 0,371                    | 0,407                     | 0,390                             | 0,405          | 0,352         | 0,356                   | 0,390                    | 0,343                        | 0,382                    | 0,390                    |
| 0,3 | 0,369                    | 0,325                    | 0,364                     | 0,347                             | 0,372          | 0,312         | 0,313                   | 0,347                    | 0,300                        | 0,338                    | 0,345                    |
| 0,4 | 0,344                    | 0,294                    | 0,337                     | 0,319                             | 0,350          | 0,287         | 0,283                   | 0,320                    | 0,270                        | 0,308                    | 0,317                    |
| 0,5 | 0,326                    | 0,270                    | 0,317                     | 0,298                             | 0,337          | 0,270         | 0,261                   | 0,298                    | 0,248                        | 0,285                    | 0,297                    |
| 0,6 | 0,313                    | 0,252                    | 0,301                     | 0,282                             | 0,330          | 0,250         | 0,243                   | 0,282                    | 0,231                        | 0,269                    | 0,279                    |
| 0,7 | 0,303                    | 0,237                    | 0,289                     | 0,267                             | 0,325          | 0,248         | 0,229                   | 0,269                    | 0,218                        | 0,254                    | 0,267                    |
| 0,8 | 0,295                    | 0,225                    | 0,278                     | 0,256                             | 0,322          | 0,241         | —                       | 0,259                    | 0,206                        | 0,243                    | 0,256                    |
| 0,9 | 0,288                    | 0,213                    | 0,269                     | 0,247                             | 0,321          | 0,234         | —                       | 0,248                    | 0,198                        | 0,233                    | 0,247                    |
| 1,0 | 0,283                    | 0,204                    | 0,261                     | 0,239                             | 0,321          | 0,229         | —                       | 0,240                    | 0,189                        | 0,224                    | 0,240                    |
| 1,2 | 0,277                    | 0,1890                   | 0,249                     | 0,226                             | 0,322          | 0,222         | —                       | 0,228                    | 0,175                        | 0,211                    | 0,226                    |
| 1,4 | 0,273                    | 0,1774                   | 0,240                     | 0,218                             | 0,325          | 0,217         | —                       | 0,219                    | 0,165                        | 0,200                    | 0,218                    |
| 1,6 | 0,271                    | 0,1680                   | 0,234                     | 0,211                             | 0,332          | 0,214         | —                       | 0,212                    | 0,156                        | 0,193                    | 0,211                    |
| 1,8 | 0,270                    | 0,1605                   | 0,231                     | 0,206                             | 0,338          | 0,213         | —                       | 0,205                    | 0,149                        | 0,186                    | 0,205                    |
| 2,0 | 0,269                    | 0,1544                   | 0,229                     | 0,202                             | 0,345          | 0,212         | —                       | 0,200                    | 0,144                        | —                        | —                        |
| 2,5 | 0,280                    | 0,1441                   | 0,232                     | 0,199                             | —              | 0,213         | —                       | 0,194                    | 0,132                        | —                        | —                        |
| 3,0 | 0,294                    | 0,1387                   | 0,244                     | 0,203                             | —              | 0,218         | —                       | 0,194                    | 0,125                        | —                        | —                        |
| 3,5 | —                        | 0,1367                   | 0,263                     | 0,211                             | —              | —             | —                       | 0,195                    | 0,119                        | —                        | —                        |
| 4,0 | —                        | 0,1376                   | 0,294                     | —                                 | —              | —             | —                       | —                        | 0,116                        | —                        | —                        |

Таблица 16

## Коэффициент активности электролитов при 25°

| $m$ | $\text{BeSO}_4$ | $\text{MgSO}_4$ | $\text{MnSO}_4$ | $\text{NiSO}_4$ | $\text{CuSO}_4$ | $\text{ZnSO}_4$ | $\text{CdSO}_4$ | $\text{UO}_2\text{SO}_4$ | $\text{AlCl}_3$ | $\text{ScCl}_3$ |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------|-----------------|-----------------|
| 0,1 | (0,150)         | (0,150)         | (0,150)         | (0,150)         | (0,150)         | (0,150)         | (0,150)         | (0,150)                  | (0,337)         | (0,320)         |
| 0,2 | 0,109           | 0,107           | 0,105           | 0,105           | 0,104           | 0,104           | 0,103           | 0,102                    | 0,305           | 0,288           |
| 0,3 | 0,0885          | 0,0874          | 0,0848          | 0,0848          | 0,0829          | 0,0835          | 0,0822          | 0,0807                   | 0,302           | 0,282           |
| 0,4 | 0,0769          | 0,0756          | 0,0725          | 0,0713          | 0,0704          | 0,0714          | 0,0699          | 0,0689                   | 0,313           | 0,287           |
| 0,5 | 0,0692          | 0,0675          | 0,0640          | 0,0627          | 0,0620          | 0,0630          | 0,0615          | 0,0611                   | 0,331           | 0,298           |
| 0,6 | 0,0639          | 0,0616          | 0,0578          | 0,0562          | 0,0559          | 0,0569          | 0,0553          | 0,0566                   | 0,356           | 0,316           |
| 0,7 | 0,0600          | 0,0571          | 0,0530          | 0,0515          | 0,0512          | 0,0523          | 0,0505          | 0,0515                   | 0,388           | 0,339           |
| 0,8 | 0,0570          | 0,0536          | 0,0493          | 0,0478          | 0,0475          | 0,0487          | 0,0468          | 0,0483                   | 0,429           | 0,369           |
| 0,9 | 0,0546          | 0,0508          | 0,0463          | 0,0448          | 0,0446          | 0,0458          | 0,0438          | 0,0458                   | 0,479           | 0,405           |
| 1,0 | 0,0530          | 0,0485          | 0,0439          | 0,0425          | 0,0423          | 0,0435          | 0,0415          | 0,0439                   | 0,539           | 0,443           |
| 1,2 | 0,0506          | 0,0453          | 0,0404          | 0,0390          | 0,0388          | 0,0401          | 0,0379          | 0,0409                   | 0,701           | 0,544           |
| 1,4 | 0,0493          | 0,0434          | 0,0380          | 0,0368          | 0,0365          | 0,0378          | 0,0355          | 0,0391                   | 0,936           | 0,677           |
| 1,6 | 0,0488          | 0,0423          | 0,0365          | 0,0353          | —               | 0,0363          | 0,0338          | 0,0379                   | 1,284           | 0,853           |
| 1,8 | 0,0490          | 0,0417          | 0,0356          | 0,0345          | —               | 0,0356          | 0,0327          | 0,0372                   | 1,819           | 1,089           |
| 2,0 | 0,0497          | 0,0417          | 0,0351          | 0,0343          | —               | 0,0357          | 0,0321          | 0,0367                   | —               | —               |
| 2,5 | 0,0538          | 0,0439          | 0,0349          | 0,0357          | —               | 0,0367          | 0,0317          | 0,0370                   | —               | —               |
| 3,0 | 0,0613          | 0,0492          | 0,0373          | —               | —               | 0,0408          | 0,0329          | 0,0383                   | —               | —               |
| 3,5 | 0,0724          | —               | 0,0413          | —               | —               | 0,0480          | 0,0356          | 0,0401                   | —               | —               |
| 4,0 | 0,0875          | —               | 0,0473          | —               | —               | —               | —               | 0,0433                   | —               | —               |
| 4,5 | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               | 0,0465                   | —               | —               |
| 5,0 | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               | 0,0500                   | —               | —               |
| 5,5 | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               | 0,0536                   | —               | —               |
| 6,0 | —               | —               | —               | —               | —               | —               | —               | 0,0571                   | —               | —               |

Таблица 17

Коэффициент активности электролитов при 25°

| $m$ | CrCl <sub>3</sub> | YCl <sub>3</sub> | LaCl <sub>3</sub> | CeCl <sub>3</sub> | PrCl <sub>3</sub> | NdCl <sub>3</sub> | SmCl <sub>3</sub> | EuCl <sub>3</sub> | Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
|-----|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 0,1 | (0,331)           | (0,314)          | (0,314)           | (0,309)           | (0,311)           | (0,310)           | (0,314)           | (0,318)           | (0,319)                           |
| 0,2 | 0,298             | 0,278            | 0,274             | 0,273             | 0,273             | 0,272             | 0,278             | 0,282             | 0,285                             |
| 0,3 | 0,294             | 0,269            | 0,263             | 0,261             | 0,260             | 0,261             | 0,267             | 0,270             | 0,279                             |
| 0,4 | 0,300             | 0,271            | 0,261             | 0,260             | 0,258             | 0,259             | 0,266             | 0,270             | 0,281                             |
| 0,5 | 0,314             | 0,278            | 0,266             | 0,264             | 0,262             | 0,264             | 0,271             | 0,276             | 0,291                             |
| 0,6 | 0,335             | 0,291            | 0,274             | 0,272             | 0,268             | 0,272             | 0,280             | 0,286             | 0,304                             |
| 0,7 | 0,362             | 0,307            | 0,285             | 0,286             | 0,281             | 0,284             | 0,296             | 0,303             | 0,322                             |
| 0,8 | 0,397             | 0,329            | 0,302             | 0,302             | 0,297             | 0,301             | 0,314             | 0,322             | 0,344                             |
| 0,9 | 0,436             | 0,355            | 0,321             | 0,320             | 0,316             | 0,321             | 0,336             | 0,345             | 0,371                             |
| 1,0 | 0,481             | 0,385            | 0,342             | 0,342             | 0,338             | 0,344             | 0,362             | 0,371             | 0,401                             |
| 1,2 | 0,584             | 0,462            | 0,398             | 0,395             | 0,395             | 0,403             | 0,424             | 0,436             | 0,474                             |
| 1,4 | —                 | 0,566            | 0,470             | 0,469             | 0,467             | 0,480             | 0,509             | 0,525             | 0,565                             |
| 1,6 | —                 | 0,701            | 0,561             | 0,559             | 0,558             | 0,577             | 0,616             | 0,641             | —                                 |
| 1,8 | —                 | 0,884            | 0,677             | 0,684             | 0,675             | 0,704             | 0,756             | 0,792             | —                                 |
| 2,0 | —                 | 1,136            | 0,825             | 0,847             | 0,825             | 0,867             | 0,940             | 0,995             | —                                 |



Таблица 18

## Коэффициент активности электролитов при 25°

| $m$ | $K_3Fe(CN)_6$ | $K_4Fe(CN)_6$ | $Al_2(SO_4)_3$ | $Cr_2(SO_4)_3$ | $Th(NO_3)_4$ |
|-----|---------------|---------------|----------------|----------------|--------------|
| 0,1 | (0,268)       | (0,139)       | (0,0350)       | (0,0458)       | 0,279        |
| 0,2 | 0,212         | 0,0993        | 0,0225         | 0,0300         | 0,225        |
| 0,3 | 0,184         | 0,0808        | 0,0176         | 0,0238         | 0,203        |
| 0,4 | 0,167         | 0,0693        | 0,0153         | 0,0207         | 0,192        |
| 0,5 | 0,155         | 0,0614        | 0,0143         | 0,0190         | 0,189        |
| 0,6 | 0,146         | 0,0556        | 0,0140         | 0,0182         | 0,188        |
| 0,7 | 0,140         | 0,0512        | 0,0142         | 0,0181         | 0,191        |
| 0,8 | 0,135         | 0,0479        | 0,0149         | 0,0185         | 0,195        |
| 0,9 | 0,131         | 0,0454        | 0,0159         | 0,0194         | 0,201        |
| 1,0 | 0,128         | —             | 0,0175         | 0,0208         | 0,207        |
| 1,2 | 0,124         | —             | —              | 0,0250         | 0,224        |
| 1,4 | 0,122         | —             | —              | —              | 0,246        |
| 1,6 | —             | —             | —              | —              | 0,269        |
| 1,8 | —             | —             | —              | —              | 0,296        |
| 2,0 | —             | —             | —              | —              | 0,326        |
| 2,5 | —             | —             | —              | —              | 0,405        |
| 3,0 | —             | —             | —              | —              | 0,486        |
| 3,5 | —             | —             | —              | —              | 0,568        |
| 4,0 | —             | —             | —              | —              | 0,647        |
| 4,5 | —             | —             | —              | —              | 0,722        |
| 5,0 | —             | —             | —              | —              | 0,791        |

Таблица 19

**Данные при высоких концентрациях**

| m  | HCl   |       | HClO <sub>4</sub> |       | LiCl  |       | LiBr  |       | LiNO <sub>3</sub> |       | NaOH  |       |
|----|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|
|    | φ     | γ     | φ                 | γ     | φ     | γ     | φ     | γ     | φ                 | γ     | φ     | γ     |
| 7  | 2,008 | 4,37  | 2,365             | 7,44  | 1,965 | 3,71  | 2,206 | 5,76  | 1,485             | 1,723 | 1,567 | 1,599 |
| 8  | 2,163 | 5,90  | 2,629             | 11,83 | 2,143 | 5,10  | 2,432 | 8,61  | 1,541             | 1,952 | 1,707 | 2,00  |
| 9  | 2,315 | 7,94  | 2,901             | 19,11 | 2,310 | 6,96  | 2,656 | 12,92 | 1,591             | 2,19  | 1,853 | 2,54  |
| 10 | 2,444 | 10,44 | 3,167             | 30,9  | 2,464 | 9,40  | 2,902 | 19,92 | 1,633             | 2,44  | 1,993 | 3,22  |
| 11 | 2,559 | 13,51 | 3,433             | 50,1  | 2,607 | 12,55 | 3,150 | 31,0  | 1,668             | 2,69  | 2,131 | 4,09  |
| 12 | 2,663 | 17,25 | 3,688             | 80,8  | 2,730 | 16,41 | 3,356 | 46,3  | 1,700             | 2,95  | 2,262 | 5,18  |
| 13 | 2,760 | 21,8  | 3,935             | 129,5 | 2,830 | 20,9  | 3,581 | 70,6  | 1,727             | 3,20  | 2,382 | 6,48  |
| 14 | 2,853 | 27,3  | 4,166             | 205   | 2,915 | 26,2  | 3,776 | 104,7 | —                 | —     | 2,488 | 8,02  |
| 15 | 2,944 | 34,1  | 4,393             | 322   | 2,978 | 31,9  | 3,912 | 146,0 | —                 | —     | 2,574 | 9,71  |
| 16 | 3,033 | 42,4  | 4,608             | 500   | 3,023 | 37,9  | 4,025 | 198,0 | —                 | —     | 2,643 | 11,55 |
| 17 | —     | —     | —                 | —     | 3,044 | 43,8  | 4,110 | 260   | —                 | —     | 2,694 | 13,43 |
| 18 | —     | —     | —                 | —     | 3,057 | 49,9  | 4,173 | 331   | —                 | —     | 2,730 | 15,37 |
| 19 | —     | —     | —                 | —     | 3,066 | 56,3  | 4,216 | 411   | —                 | —     | 2,756 | 17,33 |
| 20 | —     | —     | —                 | —     | 3,063 | 62,4  | 4,217 | 485   | —                 | —     | 2,772 | 19,28 |

| m  | KOH  |      | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> |        | CsCl  |       | AgNO <sub>3</sub> |       | Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |       |
|----|------|------|---------------------------------|--------|-------|-------|-------------------|-------|------------------------------------|-------|
|    | φ    | γ    | φ                               | γ      | φ     | γ     | φ                 | γ     | φ                                  | γ     |
| 7  | 1,81 | 2,80 | 0,653                           | 0,2605 | 0,966 | 0,486 | 0,426             | 0,142 | 2,737                              | 10,69 |
| 8  | 1,96 | 3,66 | 0,639                           | 0,2451 | 0,989 | 0,496 | 0,408             | 0,129 | 2,915                              | 16,31 |
| 9  | 2,09 | 4,72 | 0,627                           | 0,2318 | 1,004 | 0,503 | 0,393             | 0,118 | 3,057                              | 23,7  |
| 10 | 2,22 | 6,05 | 0,616                           | 0,2205 | 1,013 | 0,508 | 0,378             | 0,109 | 3,194                              | 34,1  |
| 11 | 2,36 | 7,87 | 0,607                           | 0,2104 | 1,018 | 0,512 | 0,371             | 0,102 | 3,297                              | 46,8  |
| 12 | 2,50 | 10,2 | 0,598                           | 0,2016 | —     | —     | 0,363             | 0,096 | 3,365                              | 61,4  |
| 13 | 2,60 | 12,8 | 0,591                           | 0,1936 | —     | —     | 0,356             | 0,090 | —                                  | —     |
| 14 | 2,66 | 15,4 | 0,583                           | 0,1864 | —     | —     | —                 | —     | —                                  | —     |
| 15 | 2,76 | 19,1 | 0,576                           | 0,1797 | —     | —     | —                 | —     | —                                  | —     |
| 16 | 2,87 | 23,9 | 0,569                           | 0,1736 | —     | —     | —                 | —     | —                                  | —     |
| 17 | —    | —    | 0,562                           | 0,1679 | —     | —     | —                 | —     | —                                  | —     |
| 18 | —    | —    | 0,556                           | 0,1628 | —     | —     | —                 | —     | —                                  | —     |
| 19 | —    | —    | 0,550                           | 0,1579 | —     | —     | —                 | —     | —                                  | —     |
| 20 | —    | —    | 0,544                           | 0,1534 | —     | —     | —                 | —     | —                                  | —     |

Приведенные значения осмотического коэффициента и коэффициента активности выражены в шкале моляльностей, они взяты в основном из работ Стокса [Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **44**, 295 (1948)] и Робинсона и Стокса [Robinson R. A., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **45**, 612 (1949)] со следующими дополнениями:

1. Соли натрия жирных кислот:  
Smith E. R. B., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **38** (70) (1942).
2. Натриевые и калиевые соли малоновой, янтарной и адипиновой кислот.  
Stokes J. M., J. Am. chem. Soc., **70**, 1944 (1948).
3. Нитрат и хлорид аммония:  
Wishaw B. F., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **49**, 27 (1953).
4. Сульфат аммония:  
Wishaw B. F., Stokes R. H., Trans. Faraday Soc., **50**, 952 (1954).
5. Бромид и иодид кобальта:  
Robinson R. A., McCoach H. J., Lim C. K., J. Am. chem. Soc., **72**, 5783 (1950).
6. Ацетаты магния и бария:  
Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **75**, 3856 (1953).
7. Перхлораты кальция, стронция и бария:  
Robinson R. A., Lim C. K., Ang K. P., J. Am. chem. Soc. **75**, 5130 (1953).
8. Перхлорат и нитрат свинца:  
Biggs A. I., Parton H. N., Robinson R. A., J. Am. chem. Soc., **77**, 5844 (1955).
9. Хлорид, перхлорат и нитрат уранила:  
Robinson R. A., Lim C. K., J. chem. Soc., 1840 (1951).
10. Сульфаты бериллия и уранила  
Robinson R. A., J. chem. Soc., 4553 (1952).

Некоторые последние данные по осмотическим коэффициентам и коэффициентам активности при 25°

## I. Осмотический коэффициент

| <i>m</i>             | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> | NaH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> | KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 0,1                  | 0,922    | 0,914    | 0,913    | 0,857    | 0,891    | 0,924                             | 0,913                            | 0,802                            | 0,820                             |
| 0,2                  | 0,899    | 0,890    | 0,885    | 0,813    | 0,905    | 0,902                             | 0,883                            | 0,754                            | 0,785                             |
| 0,3                  | 0,887    | 0,870    | 0,864    | 0,800    | 0,937    | 0,887                             | 0,861                            | 0,720                            | 0,761                             |
| 0,4                  | 0,877    | 0,851    | 0,844    | 0,792    | 0,968    | 0,874                             | 0,842                            | 0,693                            | 0,742                             |
| 0,5                  | 0,869    | 0,831    | 0,826    | 0,786    | 0,997    | 0,862                             | 0,827                            | 0,670                            | 0,726                             |
| 0,6                  | 0,861    | 0,812    | 0,811    | 0,782    | 1,027    | 0,852                             | 0,813                            | 0,651                            | 0,712                             |
| 0,7                  | 0,854    | 0,793    | 0,795    | 0,784    | 1,057    | 0,842                             | 0,801                            | 0,634                            | 0,700                             |
| 0,8                  | 0,849    | 0,774    | 0,782    | 0,796    | 1,088    | 0,833                             | 0,790                            | 0,620                            | 0,689                             |
| 0,9                  | 0,843    | 0,755    | 0,771    | 0,807    | 1,120    | 0,825                             | 0,781                            | 0,608                            | 0,679                             |
| 1,0                  | 0,838    | 0,738    | 0,758    | 0,822    | 1,151    | 0,817                             | 0,772                            | 0,596                            | 0,670                             |
| 1,2                  | 0,830    | 0,708    | 0,740    | 0,857    | 1,222    | 0,802                             | 0,757                            | —                                | —                                 |
| 1,4                  | 0,824    | 0,687    | 0,728    | 0,899    | 1,293    | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| 1,6                  | 0,817    | 0,673    | 0,721    | 0,944    | 1,362    | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| 1,8                  | 0,812    | 0,664    | 0,718    | 0,992    | 1,437    | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| 2,0                  | 0,809    | 0,659    | 0,713    | 1,042    | —        | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| 2,5                  | 0,806    | 0,662    | 0,709    | —        | —        | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| 3,0                  | 0,816    | 0,680    | 0,711    | —        | —        | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| 3,5                  | 0,837    | 0,705    | 0,718    | —        | —        | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| 4,0                  | 0,867    | 0,734    | 0,734    | —        | —        | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| 4,5                  | 0,899    | 0,774    | 0,752    | —        | —        | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| 5,0                  | 0,936    | 0,809    | 0,774    | —        | —        | —                                 | —                                | —                                | —                                 |
| Ссылка на литературу | 1        | 1        | 2        | 2        | 2        | 6                                 | 6                                | 6                                | 6                                 |

Продолжение табл. 20

| <i>m</i>             | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> | Ca(ClO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | Co(en) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | K <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> | ThCl <sub>4</sub> | K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub> | Pt(en) <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> | Pt(en) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) |
|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 0,1                  | 0,805                           | 0,833                            | 0,867                              | 0,627                               | 0,678                           | 0,689                            | 0,709                          | 0,738                           | 0,731             | 0,603                              | 0,536                               | 0,777                                   |
| 0,2                  | 0,764                           | 0,811                            | 0,903                              | 0,575                               | 0,618                           | 0,640                            | 0,678                          | 0,724                           | 0,736             | 0,560                              | 0,491                               | 0,698                                   |
| 0,3                  | 0,739                           | 0,799                            | 0,971                              | 0,541                               | 0,579                           | 0,612                            | 0,665                          | 0,724                           | 0,776             | 0,529                              | 0,478                               | —                                       |
| 0,4                  | 0,722                           | 0,790                            | 1,051                              | 0,515                               | 0,558                           | 0,593                            | 0,658                          | 0,726                           | 0,840             | 0,508                              | —                                   | —                                       |
| 0,5                  | 0,708                           | 0,784                            | 1,139                              | 0,500                               | 0,527                           | 0,579                            | 0,655                          | 0,730                           | 0,906             | 0,497                              | —                                   | —                                       |
| 0,6                  | 0,698                           | 0,779                            | 1,233                              | 0,489                               | 0,508                           | 0,569                            | 0,654                          | 0,734                           | 0,974             | 0,489                              | —                                   | —                                       |
| 0,7                  | 0,690                           | 0,775                            | 1,332                              | 0,481                               | 0,492                           | 0,561                            | 0,653                          | 0,738                           | 1,048             | 0,485                              | —                                   | —                                       |
| 0,8                  | 0,684                           | 0,771                            | 1,436                              | 0,474                               | —                               | —                                | —                              | —                               | 1,129             | 0,483                              | —                                   | —                                       |
| 0,9                  | 0,679                           | 0,769                            | 1,545                              | 0,471                               | —                               | —                                | —                              | —                               | 1,214             | 0,483                              | —                                   | —                                       |
| 1,0                  | 0,674                           | 0,766                            | 1,661                              | 0,469                               | —                               | —                                | —                              | —                               | 1,302             | 0,485                              | —                                   | —                                       |
| 1,2                  | —                               | —                                | 1,912                              | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | 1,390             | 0,494                              | —                                   | —                                       |
| 1,4                  | —                               | —                                | 2,185                              | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | 1,536             | 0,506                              | —                                   | —                                       |
| 1,6                  | —                               | —                                | 2,479                              | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | 1,665             | —                                  | —                                   | —                                       |
| 1,8                  | —                               | —                                | 2,774                              | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | 1,847             | —                                  | —                                   | —                                       |
| 2,0                  | —                               | —                                | 3,068                              | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 2,5                  | —                               | —                                | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 3,0                  | —                               | —                                | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 3,5                  | —                               | —                                | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 4,0                  | —                               | —                                | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 4,5                  | —                               | —                                | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 5,0                  | —                               | —                                | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| Ссылка на литературу | 6                               | 6                                | 4                                  | 3                                   | 6                               | 6                                | 6                              | 6                               | 5                 | 3                                  | 3                                   | 3                                       |

## II. Коэффициент активности

| <i>m</i>             | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> | NaH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> | KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> HAO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> HAO <sub>4</sub> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0,1                  | 0,759    | 0,758    | 0,749    | 0,640    | 0,686    | 0,767                             | 0,750                            | 0,466                           | 0,467                            | 0,488                            | 0,469                           | 0,501                           |
| 0,2                  | 0,703    | 0,685    | 0,679    | 0,545    | 0,646    | 0,708                             | 0,679                            | 0,394                           | 0,381                            | 0,411                            | 0,387                           | 0,432                           |
| 0,3                  | 0,660    | 0,635    | 0,634    | 0,500    | 0,647    | 0,667                             | 0,630                            | 0,356                           | 0,331                            | 0,366                            | 0,342                           | 0,395                           |
| 0,4                  | 0,630    | 0,603    | 0,596    | 0,465    | 0,657    | 0,637                             | 0,593                            | 0,332                           | 0,297                            | 0,334                            | 0,310                           | 0,369                           |
| 0,5                  | 0,608    | 0,570    | 0,565    | 0,442    | 0,674    | 0,611                             | 0,562                            | 0,313                           | 0,269                            | 0,310                            | 0,288                           | 0,349                           |
| 0,6                  | 0,589    | 0,542    | 0,537    | 0,426    | 0,694    | 0,589                             | 0,537                            | 0,301                           | 0,249                            | 0,290                            | 0,270                           | 0,334                           |
| 0,7                  | 0,573    | 0,516    | 0,513    | 0,412    | 0,715    | 0,569                             | 0,515                            | 0,290                           | 0,232                            | 0,274                            | 0,256                           | 0,322                           |
| 0,8                  | 0,559    | 0,492    | 0,493    | 0,403    | 0,738    | 0,552                             | 0,495                            | 0,281                           | 0,217                            | 0,260                            | 0,243                           | 0,311                           |
| 0,9                  | 0,546    | 0,469    | 0,474    | 0,398    | 0,763    | 0,537                             | 0,479                            | 0,272                           | 0,205                            | 0,249                            | 0,234                           | 0,301                           |
| 1,0                  | 0,535    | 0,449    | 0,456    | 0,397    | 0,790    | 0,522                             | 0,463                            | 0,264                           | 0,195                            | 0,238                            | 0,225                           | 0,294                           |
| 1,2                  | 0,515    | 0,415    | 0,429    | 0,399    | 0,856    | 0,498                             | 0,438                            | 0,250                           | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 1,4                  | 0,498    | 0,387    | 0,406    | 0,410    | 0,931    | —                                 | —                                | 0,238                           | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 1,6                  | 0,483    | 0,366    | 0,389    | 0,424    | 1,015    | —                                 | —                                | 0,227                           | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 1,8                  | 0,469    | 0,348    | 0,374    | 0,443    | 1,108    | —                                 | —                                | —                               | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 2,0                  | 0,459    | 0,335    | 0,362    | 0,467    | —        | —                                 | —                                | —                               | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 2,5                  | 0,439    | 0,311    | 0,338    | —        | —        | —                                 | —                                | —                               | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 3,0                  | 0,427    | 0,299    | 0,321    | —        | —        | —                                 | —                                | —                               | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 3,5                  | 0,425    | 0,292    | 0,310    | —        | —        | —                                 | —                                | —                               | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 4,0                  | 0,430    | 0,289    | 0,303    | —        | —        | —                                 | —                                | —                               | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 4,5                  | 0,437    | 0,292    | 0,300    | —        | —        | —                                 | —                                | —                               | —                                | —                                | —                               | —                               |
| 5,0                  | 0,448    | 0,296    | 0,299    | —        | —        | —                                 | —                                | —                               | —                                | —                                | —                               | —                               |
| Ссылка на литературу | 1        | 1        | 2        | 2        | 2        | 6                                 | 6                                | 7                               | 6                                | 6                                | 6                               | 6                               |

| <i>m</i> | Ga(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Co(en) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> | ThCl <sub>4</sub> | K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub> | Pt(en) <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> | Pt(en)-(ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> |
|----------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 0,1      | 0,443                              | 0,221                               | 0,293                           | 0,299                            | 0,312                          | 0,331                           | 0,292             | 0,145                              | 0,117                               | 0,308                                   |
| 0,2      | 0,422                              | 0,164                               | 0,216                           | 0,225                            | 0,244                          | 0,270                           | 0,257             | 0,104                              | 0,0806                              | 0,239                                   |
| 0,3      | 0,439                              | 0,135                               | 0,177                           | 0,188                            | 0,211                          | 0,242                           | 0,253             | 0,0831                             | 0,0652                              | —                                       |
| 0,4      | 0,477                              | 0,115                               | 0,151                           | 0,165                            | 0,190                          | 0,224                           | 0,261             | 0,0713                             | —                                   | —                                       |
| 0,5      | 0,532                              | 0,101                               | 0,134                           | 0,148                            | 0,175                          | 0,212                           | 0,275             | 0,0632                             | —                                   | —                                       |
| 0,6      | 0,604                              | 0,0906                              | 0,120                           | 0,136                            | 0,164                          | 0,202                           | 0,297             | 0,0567                             | —                                   | —                                       |
| 0,7      | 0,697                              | 0,0832                              | 0,109                           | 0,126                            | 0,156                          | 0,195                           | 0,327             | 0,0521                             | —                                   | —                                       |
| 0,8      | 0,814                              | 0,0774                              | —                               | —                                | —                              | —                               | 0,364             | 0,0488                             | —                                   | —                                       |
| 0,9      | 0,961                              | 0,0728                              | —                               | —                                | —                              | —                               | 0,409             | 0,0459                             | —                                   | —                                       |
| 1,0      | 1,150                              | 0,0690                              | —                               | —                                | —                              | —                               | 0,463             | 0,0436                             | —                                   | —                                       |
| 1,2      | 1,704                              | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | 0,583             | 0,0400                             | —                                   | —                                       |
| 1,4      | 2,63                               | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | 0,729             | 0,0376                             | —                                   | —                                       |
| 1,6      | 4,21                               | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | 0,966             | —                                  | —                                   | —                                       |
| 1,8      | 6,85                               | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 2,0      | 11,20                              | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 2,5      | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 3,0      | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 3,5      | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 4,0      | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 4,5      | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |
| 5,0      | —                                  | —                                   | —                               | —                                | —                              | —                               | —                 | —                                  | —                                   | —                                       |

Ссылка на литературу

4 3 6 6 6 6 5 3 3 3

**A** — *n*-толуолсульфокислота; **B** — *n*-этилбензолсульфокислота; **C** — 2,5-диметилбензолсульфокислота; **D** — 4,4'-бисбензилдисульфокислота.

**E** — *m*-бензолдисульфокислота.

- Bonner O. D., Easterling G. D., West D. L., Holland V. F., J Am chem. Soc., 77, 242 (1955).
  - Bonner O. D., Holland V. F., Smith L. L., J. phys. Chem., 60, 1102 (1956)
  - Brubaker C. H., J Am. chem. Soc., 78, 5762 (1956); 79, 4274 (1957)
  - Patterson C. S., Tyree S. Y., Knox K., J. Am. chem Soc, 77, 2195 (1955).
  - Robinson R. A., J. Am chem Soc., 77, 6200 (1955).
  - Scatchard G., Breckenridge R. C., J phys. Chem., 58, 596 (1954).
  - Taylor C. E., J phys. Chem, 59, 653 (1955). Измерения э. д. с. выполнены в интервале 15—65° и давления пара — в интервале 65—95  
Следует указать также работы:  
Johnson J. S., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 4436 (1952); Johnson J. S., Kraus K. A., Young T. F., J. Am. Chem. Soc., 76, 1436 (1954).
- Изучение растворов фтористого уранила по понижению точки замерзания и при 30°, последние данные выражены по отношению к  $\gamma=1$  при  $m=0,15$ .
- Lietzki M. H., Stoughton R. W., J. Am. chem. Soc., 78, 4520 (1956).
- Сульфат индия по отношению к  $\gamma=1$  при концентрации 0,1*m*.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8.11

Концентрация растворов, при которой активность воды при 25° имеет округленное значение

Таблица 1

## Ненасыщенные растворы

| $a_w$ | $H_2SO_4$ |                    | $NaOH$ |                    | $CaCl_2$ |                    |
|-------|-----------|--------------------|--------|--------------------|----------|--------------------|
|       | $m$       | концентрация,<br>% | $m$    | концентрация,<br>% | $m$      | концентрация,<br>% |
| 0,95  | 1,263     | 11,02              | 1,465  | 5,54               | 0,927    | 9,33               |
| 0,90  | 2,224     | 17,91              | 2,726  | 9,83               | 1,584    | 14,95              |
| 0,85  | 3,025     | 22,88              | 3,840  | 13,32              | 2,118    | 19,03              |
| 0,80  | 3,730     | 26,79              | 4,798  | 16,10              | 2,579    | 22,25              |
| 0,75  | 4,398     | 30,14              | 5,710  | 18,60              | 2,995    | 24,95              |
| 0,70  | 5,042     | 33,09              | 6,565  | 20,80              | 3,400    | 27,40              |
| 0,65  | 5,686     | 35,80              | 7,384  | 22,80              | 3,796    | 29,64              |
| 0,60  | 6,341     | 38,35              | 8,183  | 24,66              | 4,188    | 31,73              |
| 0,55  | 7,013     | 40,75              | 8,974  | 26,42              | 4,581    | 33,71              |
| 0,50  | 7,722     | 43,10              | 9,792  | 28,15              | 4,990    | 35,64              |
| 0,45  | 8,482     | 45,41              | 10,64  | 29,86              | 5,431    | 37,61              |
| 0,40  | 9,304     | 47,71              | 11,54  | 31,58              | 5,912    | 39,62              |
| 0,35  | 10,21     | 50,04              | 12,53  | 33,38              | 6,478    | 41,83              |
| 0,30  | 11,25     | 52,45              | 13,63  | 35,29              | 7,183    | 44,36              |
| 0,25  | 12,47     | 55,01              | 14,96  | 37,45              | —        | —                  |
| 0,20  | 13,94     | 57,76              | 16,67  | 40,00              | —        | —                  |
| 0,15  | 15,81     | 60,80              | 19,10  | 43,32              | —        | —                  |
| 0,10  | 18,48     | 64,45              | 23,05  | 47,97              | —        | —                  |
| 0,05  | 23,17     | 69,44              | —      | —                  | —        | —                  |

Таблица 2

## Насыщенные растворы при 25°

| Твердая фаза          | $a_w$  | Твердая фаза                 | $a_w$  |
|-----------------------|--------|------------------------------|--------|
| $K_2Cr_2O_7$          | 0,9800 | $SrCl_2 \cdot 6H_2O$         | 0,7083 |
| $KNO_3$               | 0,9248 | $NH_4NO_3$                   | 0,6183 |
| $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  | 0,9019 | $NaBr \cdot 2H_2O$           | 0,5770 |
| $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ | 0,8891 | $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$     | 0,5286 |
| $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  | 0,8710 | $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$     | 0,4997 |
| $KCl$                 | 0,8426 | $LiNO_3 \cdot 3H_2O$         | 0,4706 |
| $KBr$                 | 0,8071 | $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$        | 0,4276 |
| $(NH_4)_2SO_4$        | 0,7997 | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$         | 0,3300 |
| $NH_4Cl$              | 0,7710 | $K(C_2H_3O_2) \cdot 1,5H_2O$ | 0,2245 |
| $NaCl$                | 0,7528 | $LiCl \cdot H_2O$            | 0,1105 |
| $NaNO_3$              | 0,7379 | $NaOH \cdot H_2O$            | 0,0703 |



## ПРИЛОЖЕНИЕ 10.1

Значения  $e^{z^2}$ , соответствующие округленным значениям функции  $f(z)$  в уравнении (10.20)

| $f(z)$ | $e^{z^2}$ | $f(z)$ | $e^{z^2}$ | $f(z)$ | $e^{z^2}$ | $f(z)$ | $e^{z^2}$ |
|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|
| 0      | 1,0000    | 0,25   | 1,8336    | 0,50   | 3,2645    | 0,75   | 7,7985    |
| 0,01   | 1,0593    | 0,26   | 1,8725    | 0,51   | 3,3522    | 0,76   | 8,1907    |
| 0,02   | 1,0968    | 0,27   | 1,9123    | 0,52   | 3,4448    | 0,77   | 8,6192    |
| 0,03   | 1,1303    | 0,28   | 1,9531    | 0,53   | 3,5417    | 0,78   | 9,0909    |
| 0,04   | 1,1620    | 0,29   | 1,9949    | 0,54   | 3,6425    | 0,79   | 9,6071    |
| 0,05   | 1,1923    | 0,30   | 2,0378    | 0,55   | 3,7491    | 0,80   | 10,1820   |
| 0,06   | 1,2220    | 0,31   | 2,0819    | 0,56   | 3,8592    | 0,81   | 10,819    |
| 0,07   | 1,2517    | 0,32   | 2,1274    | 0,57   | 3,9760    | 0,82   | 11,530    |
| 0,08   | 1,2806    | 0,33   | 2,1743    | 0,58   | 4,0980    | 0,83   | 12,330    |
| 0,09   | 1,3099    | 0,34   | 2,2226    | 0,59   | 4,2264    | 0,84   | 13,240    |
| 0,10   | 1,3394    | 0,35   | 2,2723    | 0,60   | 4,3622    | 0,85   | 14,023    |
| 0,11   | 1,3690    | 0,36   | 2,3235    | 0,61   | 4,5045    | —      | —         |
| 0,12   | 1,3987    | 0,37   | 2,3764    | 0,62   | 4,6561    | —      | —         |
| 0,13   | 1,4287    | 0,38   | 2,4310    | 0,63   | 4,8144    | —      | —         |
| 0,14   | 1,4592    | 0,39   | 2,4875    | 0,64   | 4,9831    | —      | —         |
| 0,15   | 1,4902    | 0,40   | 2,5459    | 0,65   | 5,1624    | —      | —         |
| 0,16   | 1,5216    | 0,41   | 2,6065    | 0,66   | 5,3530    | —      | —         |
| 0,17   | 1,5535    | 0,42   | 2,6690    | 0,67   | 5,5549    | —      | —         |
| 0,18   | 1,5860    | 0,43   | 2,7338    | 0,68   | 5,7707    | —      | —         |
| 0,19   | 1,6191    | 0,44   | 2,8011    | 0,69   | 6,0010    | —      | —         |
| 0,20   | 1,6529    | 0,45   | 2,8710    | 0,70   | 6,2480    | —      | —         |
| 0,21   | 1,6874    | 0,46   | 2,9437    | 0,71   | 6,5121    | —      | —         |
| 0,22   | 1,7227    | 0,47   | 3,0192    | 0,72   | 6,7967    | —      | —         |
| 0,23   | 1,7588    | 0,48   | 3,0978    | 0,73   | 7,1063    | —      | —         |
| 0,24   | 1,7957    | 0,49   | 3,1795    | 0,74   | 7,4360    | —      | —         |
| 0,25   | 1,8336    | 0,50   | 3,2645    | 0,75   | 7,7985    | —      | —         |

Линейная экстраполяция точна до 1/5000 при  $f(z) > 0,03$ ; при меньших значениях функции предпочтительно пользоваться графическим определением.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 10.2

*Улучшенный интеграл Эйри для «четвертьволнового» приближения в случае интерференции.  $M_j$  и  $Z_j$  отмечают максимуму и минимуму интенсивности света соответственно*

| $j$ | $M_j$    | $Z_j$    | $j$ | $M_j$    | $Z_j$    |
|-----|----------|----------|-----|----------|----------|
| 0   | 0,21822  | 0,75867  | 12  | 12,24920 | 12,75055 |
| 1   | 1,24229  | 1,75395  | 14  | 14,24931 | 14,75048 |
| 2   | 2,24565  | 2,75254  | 16  | 16,24939 | 16,75042 |
| 3   | 3,24698  | 3,75187  | 18  | 18,24946 | 18,75038 |
| 4   | 4,24769  | 4,75148  | 20  | 20,24951 | 20,75034 |
| 5   | 5,24813  | 5,75122  | 22  | 22,24956 | 22,75031 |
| 6   | 6,24843  | 6,75104  | 24  | 24,24959 | 24,75028 |
| 7   | 7,24864  | 7,75091  | 26  | 26,24962 | 26,75026 |
| 8   | 8,24881  | 8,75080  | 28  | 28,24965 | 28,75024 |
| 9   | 9,24894  | 9,75072  | 30  | 30,24967 | 30,75023 |
| 10  | 10,24904 | 10,75065 | 40  | 40,24976 | 40,75017 |

Из таблицы видно, что для номеров интерференционных полос  $j > 10$  приближения  $M_j = j + \frac{1}{4}$ ,  $Z_j = j + \frac{3}{4}$ , как это дано в уравнении (10.20), адекватны.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 11.1

Коэффициент диффузии в разбавленных водных растворах электролитов<sup>a</sup>

| Соль                               | Температура, °C | $c = 0^b$ | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,005 | 0,007                    | 0,01                     | Ссылка на литературу |
|------------------------------------|-----------------|-----------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|--------------------------|----------------------|
| LiCl                               | 25              | 1,366     | 1,345 | 1,337 | 1,331 | 1,323 | 1,318                    | 1,312                    | 1                    |
| NaCl                               | 25              | 1,610     | 1,585 | 1,576 | 1,570 | 1,561 | 1,555                    | 1,545                    | 1                    |
| KCl                                | 21              | 1,763     | 1,731 | 1,729 | 1,722 | 1,708 | —                        | 1,692                    | 2                    |
| KCl                                | 25              | 1,993     | 1,964 | 1,954 | 1,945 | 1,934 | 1,925                    | 1,917                    | 3                    |
| KCl                                | 31              | 2,231     | —     | —     | 2,174 | 2,161 | 2,152                    | 2,144                    | 2                    |
| RbCl                               | 25              | 2,051     | —     | 2,011 | 2,007 | 1,995 | 1,984                    | 1,973                    | 4                    |
| CsCl                               | 25              | 2,044     | 2,013 | 2,000 | 1,992 | 1,978 | 1,961                    | 1,958                    | 16                   |
| LiNO <sub>3</sub>                  | 25              | 1,336     | —     | —     | 1,296 | 1,289 | 1,283                    | 1,276                    | 17                   |
| NaNO <sub>3</sub>                  | 25              | 1,568     | —     | 1,535 | —     | 1,516 | 1,513                    | 1,503                    | 17                   |
| KClO <sub>4</sub>                  | 25              | 1,871     | 1,845 | 1,841 | 1,835 | 1,821 | 1,821                    | 1,790                    | 18                   |
| KNO <sub>3</sub>                   | 25              | 1,928     | 1,899 | 1,884 | 1,879 | 1,866 | 1,857                    | 1,846                    | 5                    |
| AgNO <sub>3</sub>                  | 25              | 1,765     | —     | —     | 1,719 | 1,708 | 1,698                    | —                        | 6                    |
| MgCl <sub>2</sub>                  | 25              | 1,249     | 1,187 | 1,169 | 1,158 | —     | —                        | —                        | 7                    |
| CaCl <sub>2</sub>                  | 25              | 1,335     | 1,249 | 1,225 | 1,201 | 1,179 | —                        | —                        | 8                    |
| CaCl <sub>2</sub>                  | 25              | 1,335     | 1,263 | 1,243 | 1,231 | 1,213 | 1,201                    | 1,188                    | 19                   |
| SrCl <sub>2</sub>                  | 25              | 1,334     | 1,269 | 1,248 | 1,236 | 1,219 | 1,209                    | —                        | 9                    |
| BaCl <sub>2</sub>                  | 25              | 1,385     | 1,320 | 1,298 | 1,283 | 1,265 | —                        | —                        | 7                    |
| Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 25              | 1,041     | 0,990 | 0,974 | 0,965 | 0,950 | —                        | —                        | 10                   |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 25              | 1,230     | 1,175 | 1,161 | 1,147 | 1,123 | —                        | —                        | 10                   |
| Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 25              | 1,569     | 1,489 | 1,454 | 1,437 | 1,420 | —                        | —                        | 11                   |
| MgSO <sub>4</sub>                  | 25              | 0,849     | 0,768 | 0,741 | 0,727 | 0,710 | (0,704 при $c = 0,006$ ) | —                        | 12                   |
| ZnSO <sub>4</sub>                  | 25              | 0,846     | 0,748 | 0,733 | 0,724 | 0,705 | —                        | —                        | 13                   |
| LaCl <sub>3</sub>                  | 25              | 1,293     | 1,175 | 1,145 | 1,126 | 1,105 | 1,084                    | (1,021 при $c = 0,026$ ) | 14                   |
| K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> | 25              | 1,468     | —     | —     | 1,213 | 1,183 | —                        | —                        | 15                   |

<sup>a</sup> Все приведенные результаты были получены Харнедом кондуктометрическим методом.

<sup>b</sup> В этом столбце приведены неритовские предельные значения, полученные из предельной подвижности ионов

$c$ , моль/л,

$D$ , см<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup>·10<sup>-5</sup>.

Табулированные значения  $D$  при округленных концентрациях были получены графической интерполяцией по данным оригинальных работ, приведенных в списке литературы.

- Harned H. S., Hildreth C. L., J. Am. chem. Soc., **73**, 650 (1951)
- Harned H. S., Nuttall R. L., J. Am. chem. Soc., **71**, 1460 (1949).
- Harned H. S., Nuttall R. L., J. Am. chem. Soc., **69**, 736 (1947).
- Harned H. S., Blander M., J. Am. chem. Soc., **75**, 2853 (1953).
- Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 652 (1951).
- Harned H. S., Hildreth C. L., J. Am. chem. Soc., **73**, 3292 (1951).
- Harned H. S., Polestra F. M., J. Am. chem. Soc., **76**, 2064 (1954).
- Harned H. S., Levy A. L., J. Am. chem. Soc., **71**, 2781 (1949).
- Harned H. S., Polestra F. M., J. Am. chem. Soc., **75**, 4168 (1953).
- Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 2448 (1951).
- Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 5882 (1951).
- Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 5880 (1951).
- Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 3781 (1951).
- Harned H. S., Blake C. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 4255 (1951).
- Harned H. S., Hudson R. M., J. Am. chem. Soc., **73**, 5083 (1951).
- Harned H. S., Blander M., Hildreth C. L., J. Amer. chem. Soc., **76**, 4219 (1954).
- Harned H. S., Shropshire J. A., J. Am. chem. Soc., **80**, 2618, 2967 (1958).
- Harned H. S., Parker H. W., Blander M., J. Am. chem. Soc., **77**, 2071 (1955).
- Harned H. S., Parker H. W., J. Am. chem. Soc., **77**, 265 (1955).

ПРИЛОЖЕНИЕ 11.2

Коэффициент диффузии в концентрированных водных растворах электролитов при 25°

| c                    | HCl               | HBr               | LiCl              | LiBr              | NaCl  | CsCl  | NaBr              | NaJ               | KCl         | KBr               | KJ                | NH <sub>4</sub> Cl | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | LiNO <sub>3</sub> | CaCl <sub>2</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | BaCl <sub>2</sub> |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|---|-------------------|
| 0 <sup>a</sup>       | 3,336             | 3,400             | 1,366             | 1,377             | 1,610 | 2,044 | 1,625             | 1,614             | 1,993       | 2,016             | 1,999             | 1,994              | 1,929                           | 1,336             | 1,335             | 0,530   | 1,385             |
| 0,05                 | 3,07 <sub>3</sub> | 3,15 <sub>6</sub> | 1,28 <sub>0</sub> | 1,30 <sub>0</sub> | 1,507 | —     | 1,53 <sub>3</sub> | 1,52 <sub>7</sub> | 1,864       | 1,89 <sub>2</sub> | 1,89 <sub>1</sub> | —                  | 1,788                           | —                 | 1,121             | 0,802   | 1,179             |
| 0,1                  | 3,05 <sub>0</sub> | 3,14 <sub>6</sub> | 1,26 <sub>9</sub> | 1,27 <sub>9</sub> | 1,483 | 1,871 | 1,51 <sub>7</sub> | 1,52 <sub>0</sub> | 1,844       | 1,87 <sub>4</sub> | 1,86 <sub>5</sub> | 1,838              | 1,769                           | 1,240             | 1,110             | 0,825   | 1,159             |
| 0,2                  | 3,06 <sub>4</sub> | 3,19 <sub>0</sub> | 1,26 <sub>7</sub> | 1,28 <sub>5</sub> | 1,475 | 1,857 | 1,50 <sub>7</sub> | 1,53 <sub>2</sub> | 1,838       | 1,87 <sub>0</sub> | 1,85 <sub>9</sub> | 1,836              | 1,749                           | 1,243             | 1,107             | 0,867   | 1,150             |
| 0,3                  | 3,09 <sub>3</sub> | 3,24 <sub>0</sub> | 1,26 <sub>5</sub> | 1,29 <sub>1</sub> | 1,475 | 1,855 | 1,51 <sub>5</sub> | 1,54 <sub>7</sub> | 1,838       | 1,87 <sub>2</sub> | 1,88 <sub>4</sub> | 1,841              | 1,739                           | 1,248             | 1,116             | 0,897   | 1,151             |
| 0,5                  | 3,18 <sub>4</sub> | 3,38 <sub>3</sub> | 1,27 <sub>8</sub> | 1,32 <sub>1</sub> | 1,474 | 1,860 | 1,54 <sub>7</sub> | 1,58 <sub>0</sub> | 1,850       | 1,88 <sub>2</sub> | 1,95 <sub>5</sub> | 1,861              | 1,724                           | 1,260             | 1,140             | 0,938   | 1,160             |
| 0,7                  | 3,28 <sub>6</sub> | 3,55 <sub>7</sub> | 1,28 <sub>5</sub> | 1,36 <sub>0</sub> | 1,475 | 1,871 | 1,56 <sub>9</sub> | 1,61 <sub>2</sub> | 1,866       | 1,91 <sub>7</sub> | 2,00 <sub>1</sub> | 1,883              | 1,709                           | 1,274             | 1,168             | 0,972   | 1,168             |
| 1,0                  | 3,43 <sub>6</sub> | 3,87              | 1,30 <sub>2</sub> | 1,40 <sub>1</sub> | 1,484 | 1,902 | 1,59 <sub>6</sub> | 1,66 <sub>2</sub> | 1,892       | 1,97 <sub>2</sub> | 2,06 <sub>1</sub> | 1,921              | 1,690                           | 1,293             | 1,203             | 1,011   | 1,179             |
| 1,5                  | 3,74 <sub>3</sub> | —                 | 1,33 <sub>1</sub> | 1,43 <sub>1</sub> | 1,495 | —     | 1,62 <sub>9</sub> | 1,75 <sub>1</sub> | 1,943       | 2,06 <sub>2</sub> | 2,16 <sub>6</sub> | 1,986              | 1,661                           | 1,317             | 1,263             | 1,047   | 1,180             |
| 2,0                  | 4,04 <sub>1</sub> | —                 | 1,36 <sub>3</sub> | 1,54 <sub>1</sub> | 1,516 | 2,029 | 1,66 <sub>8</sub> | 1,84 <sub>1</sub> | 1,999       | 2,13 <sub>2</sub> | 2,25 <sub>4</sub> | 2,051              | 1,633                           | 1,332             | 1,307             | 1,069   | —                 |
| 2,5                  | 4,33 <sub>7</sub> | —                 | 1,39 <sub>7</sub> | 1,59 <sub>7</sub> | —     | —     | 1,70 <sub>2</sub> | 1,92 <sub>5</sub> | 2,057       | 2,19 <sub>9</sub> | 2,34 <sub>7</sub> | 2,113              | 1,605                           | 1,336             | 1,306             | 1,088   | —                 |
| 3,0                  | 4,65 <sub>8</sub> | —                 | 1,43 <sub>0</sub> | 1,65 <sub>0</sub> | 1,565 | 2,175 | —                 | 1,99 <sub>2</sub> | 2,112       | 2,28 <sub>0</sub> | 2,44 <sub>0</sub> | 2,164              | 1,578                           | 1,332             | 1,265             | 1,106   | —                 |
| 3,5                  | 4,92              | —                 | 1,46 <sub>4</sub> | 1,69 <sub>1</sub> | —     | —     | —                 | —                 | 2,160       | 2,35 <sub>4</sub> | 2,53 <sub>1</sub> | 2,203              | —                               | —                 | 1,195             | 1,122   | —                 |
| 4,0                  | 5,17              | —                 | —                 | —                 | 1,594 | 2,291 | —                 | —                 | 2,196 c=3,9 | 2,43              | —                 | 2,235              | 1,524                           | 1,292             | —                 | 1,135   | —                 |
| 4,5                  | —                 | —                 | —                 | —                 | —     | —     | —                 | —                 | —           | —                 | —                 | 2,257              | —                               | —                 | —                 | —   | —                 |
| 5,0                  | —                 | —                 | —                 | —                 | 1,590 | 2,364 | —                 | —                 | —           | —                 | —                 | 2,264              | 1,472                           | 1,238             | —                 | —   | —                 |
| 6,0                  | —                 | —                 | —                 | —                 | —     | 2,335 | —                 | —                 | —           | —                 | —                 | —                  | 1,421                           | 1,157             | —                 | —   | —                 |
| 7,0                  | —                 | —                 | —                 | —                 | —     | —     | —                 | —                 | —           | —                 | —                 | —                  | 1,370                           | —                 | —                 | —   | —                 |
| 8,0                  | —                 | —                 | —                 | —                 | —     | —     | —                 | —                 | —           | —                 | —                 | —                  | 1,320                           | —                 | —                 | —   | —                 |
| Метод                | A                 | A                 | A                 | A                 | A, C  | C     | A                 | A                 | B, C        | A                 | A                 | C                  | C                               | C                 | C                 | C   | C                 |
| Ссылка на литературу | 1                 | 1                 | 1                 | 1                 | 1,8   | 7     | 1                 | 2                 | 3,4         | 1                 | 2                 | 5                  | 6                               | 6                 | 5,7               | 6   | 8                 |

<sup>a</sup> Нернстовские предельные значения. Методы: А — ячейка с диафрагмой и магнитной мешалкой; В — кондуктометрический; С — интерференция Гуи. Единицы: 10<sup>-5</sup>.см<sup>2</sup>.сек<sup>-1</sup>

1. Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **72**, 2243 (1950).
2. Dunlop P. J., Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **73**, 5456 (1951).
3. Harned H. S., Nuttall R. L., J. Amer. chem. Soc., **71**, 1460 (1949).
4. Gosting L. J., J. Am. chem. Soc., **72**, 4418 (1950).
5. Hall J. R., Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Amer. chem. Soc., **75**, 1556 (1953).
6. Wishaw B. F., Stokes R. H., J. Am. chem. Soc., **76**, 2065 (1954).
7. Lyons P. A., Riley J. F., J. Am. chem. Soc., **76**, 5216 (1954).
8. Vitagliano V., Lyons P. A., J. Am. chem. Soc., **78**, 1549 (1956).

ПРИЛОЖЕНИЕ 11.3

Значения коэффициента  $A_2$  для отдельных ионов в уравнении вязкости

$$\eta/\eta^0 = 1 + A_1 \sqrt{c} + A_2 c$$

(с, моль/л)

| Температура, °C | Li <sup>+</sup>  | Na <sup>+</sup>  | K <sup>+</sup>           | Rb <sup>+</sup>        | Cs <sup>+</sup>              | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | Ag <sup>+</sup>               | H <sup>+</sup>               |                               |                               |
|-----------------|------------------|------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 15              | 0,1615           | 0,0860           | -0,0200                  |                        |                              | -0,0137                       |                               |                              |                               |                               |
| 25              | 0,1495           | 0,0863           | -0,0070                  | (-0,030)               | (-0,045)                     | -0,0074                       | (0,091)                       | (0,069)                      |                               |                               |
| 35              | 0,1385           | 0,0851           | +0,0049                  |                        |                              | -0,0027                       |                               |                              |                               |                               |
| 42,5            | 0,1310           | 0,0861           | +0,0121                  |                        |                              | +0,0018                       |                               |                              |                               |                               |
| Температура, °C | Be <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup>         | Sr <sup>2+</sup>       | Ba <sup>2+</sup>             | Fe <sup>2+</sup>              | Co <sup>2+</sup>              | Ni <sup>2+</sup>             | La <sup>3+</sup>              | Ce <sup>3+</sup>              |
| 15              | 0,4345           | 0,4091           |                          |                        |                              | (0,4372) <sup>15,5°</sup>     |                               |                              |                               | 0,5841                        |
| 25              | 0,3923           | 0,3852           | (0,285)                  | (0,265)                | (0,220)                      | 0,4160                        |                               |                              | (0,588)                       | 0,5765                        |
| 35              | 0,3444           | 0,3625           |                          |                        | (0,276)                      | 0,3955                        | 0,360                         | 0,306                        |                               | 0,5573                        |
| 42,5            | 0,3105           | 0,3472           |                          |                        |                              | (0,3950) <sup>40°</sup>       |                               |                              |                               | 0,5427                        |
| Температура, °C | Cl <sup>-</sup>  | Br <sup>-</sup>  | I <sup>-</sup>           | OH <sup>-</sup>        | JO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 15              | -0,0200          |                  | (-0,0880) <sup>18°</sup> | (0,109) <sup>18°</sup> | (0,125) <sup>18°</sup>       |                               | (-0,041) <sup>18°</sup>       | (-0,055) <sup>18°</sup>      |                               | 0,1889                        |
| 25              | -0,0070          | (-0,042)         | -0,0685                  |                        | (0,140)                      | (0,0062)                      | (0,0240)                      | (-0,0460)                    | (-0,059)                      | 0,2085                        |
| 35              | +0,0049          |                  | -0,0536                  |                        |                              |                               | (-0,0084)                     |                              |                               | 0,2277                        |
| 42,5            | +0,0121          |                  | (-0,0490) <sup>40°</sup> |                        |                              |                               |                               |                              |                               | 0,2399                        |

1. Kaminsky M., Disc. Faraday Soc., 24, 171 (1957).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 12.1

Константа диссоциации слабых электролитов и ее зависимость от температуры

Таблица 1

## Водные растворы

$$pK_a = -\lg K_a = A_1/T - A_2 + A_3T$$

| Электролит  | $pK_a$ при 25° | $A_1$   | $A_2$   | $A_3$     | Ссылка на литературу |
|---|----------------|---------|---------|-----------|----------------------|
| Уксусная кислота  | 4,756          | 1170,48 | 3,1649  | 0,013399  | 1                    |
| Ацетил- $\alpha$ -аланин                                | 3,715          | 908,48  | 2,8416  | 0,011771  | 2                    |
| Ацетил- $\beta$ -аланин                                 | 4,445          | 1279,32 | 3,9494  | 0,013763  | 2                    |
| Ацетил- $\alpha$ -амино- <i>n</i> -масляная кислота     | 3,716          | 906,43  | 2,9315  | 0,012096  | 2                    |
| Ацетилглицин  | 3,670          | 1248,54 | 4,8146  | 0,014411  | 2                    |
| $\alpha$ -Аланин, $K_1$                                 | 2,348          | 1383,06 | 6,3639  | 0,013662  | 3                    |
| $\alpha$ -Аланин, $K_2$                                 | 9,866          | 2941,55 | 1,8171  | 0,006095  | 3                    |
| $\beta$ -Аланин, $K_1$                                  | 3,552          | 1487,31 | 5,6516  | 0,014138  | 4                    |
| $\beta$ -Аланин, $K_2$                                  | 10,237         | 2799,04 | -0,3062 | 0,003877  | 4                    |
| Аллотреонин, $K_1$                                      | 2,108          | 1111,7  | 4,7982  | 0,010657  | 5                    |
| Аллотреонин, $K_2$                                      | 9,096          | 2764,3  | 1,8531  | 0,005631  | 5                    |
| 4-Аминобензофенон                                       | 2,166          | 1917,9  | 7,312   | 0,01022   | 6                    |
| $\alpha$ -Амино- <i>n</i> -масляная кислота, $K_1$      | 2,286          | 1174,74 | 5,3735  | 0,012487  | 3                    |
| $\alpha$ -Амино- <i>n</i> -масляная кислота, $K_2$      | 9,830          | 2879,31 | 1,6446  | 0,006095  | 3                    |
| $\alpha$ -Аминоизомасляная кислота, $K_1$               | 2,357          | 1344,95 | 6,3053  | 0,013924  | 3                    |
| $\alpha$ -Аминоизомасляная кислота, $K_2$               | 10,205         | 3010,95 | 1,5404  | 0,005520  | 3                    |
| $\gamma$ -Аминомасляная кислота, $K_1$                  | 4,031          | 1209,07 | 3,7820  | 0,012605  | 7                    |
| $\gamma$ -Аминомасляная кислота, $K_2$                  | 10,556         | 2804,84 | -0,5879 | 0,001880  | 7                    |
| $\epsilon$ -Аминокaproновая кислота, $K_1$              | 4,373          | 1803,5  | 7,6874  | 0,020166  | 8                    |
| $\epsilon$ -Аминокaproновая кислота, $K_2$              | 10,804         | 2708,6  | -2,5445 | -0,002757 | 8                    |
| 2-Аминоэтанол-1-фосфорная кислота, $K_2$                | 5,838          | 1228,34 | 2,7328  | 0,01493   | 9                    |
| $\alpha$ -Амино- <i>n</i> -валериансовая кислота, $K_1$ | 2,318          | 1222,02 | 5,5238  | 0,012553  | 3                    |

Продолжение табл. 1

| Электролит  | $pK_a$ при 25° | $A_1$   | $A_2$   | $A_3$     | Ссылка на литературу |
|---|----------------|---------|---------|-----------|----------------------|
| $\alpha$ -Амино- $n$ -валериановая кислота, $K_2$     | 9,808          | 2618,57 | -0,1669 | 0,002869  | 3                    |
| Ион аммония   | 9,245          | 2835,76 | 0,6322  | 0,001225  | 10                   |
| Аспарагиновая кислота, $K_1$                          | 1,990          | 1109,6  | 4,1563  | 0,008138  | 8                    |
| Аспарагиновая кислота, $K_2$                          | 3,900          | 1706,3  | 6,7436  | 0,016506  | 8                    |
| Аспарагиновая кислота, $K_3$                          | 10,002         | 2880,3  | 2,6890  | 0,010173  | 8                    |
| Бензойная кислота                                     | 4,201          | 1590,2  | 6,394   | 0,01765   | 11                   |
| Борная кислота  | 9,234          | 2237,94 | 3,305   | 0,016883  | 12                   |
| Бромуксусная кислота                                  | 2,901          | 939,55  | 4,2803  | 0,013515  | 13                   |
| $n$ -Масляная кислота                                 | 4,820          | 1033,39 | 2,6215  | 0,013334  | 14                   |
| Ион $n$ -бутиламмония                                 | 10,640         | 2942,44 | -1,078  | -0,001032 | 30                   |
| Изомасляная кислота                                   | 4,848          | 950,27  | 2,1032  | 0,012625  | 15, 16               |
| $N$ -карбамилаланин                                   | 3,892          | 1088,10 | 3,5768  | 0,012810  | 17                   |
| $N$ -карбамил- $\beta$ -аланин                        | 4,487          | 1152,77 | 3,1036  | 0,012490  | 17                   |
| $N$ -карбамил- $\alpha$ -амино- $n$ -масляная кислота | 3,886          | 1018,65 | 3,3079  | 0,012670  | 17                   |
| $N$ -карбамил- $\alpha$ -аминоизо-масляная кислота    | 4,463          | 1125,63 | 2,9285  | 0,012129  | 17                   |
| $N$ -карбамил- $\gamma$ -аминомасляная кислота        | 4,683          | 1074,06 | 2,6066  | 0,012364  | 17                   |
| $N$ -карбамилглицин (гидантоиновая кислота)           | 3,876          | 1364,94 | 5,0675  | 0,014640  | 17                   |
| Угольная кислота, $K_1$                               | 6,352          | 3404,71 | 14,8435 | 0,032786  | 18                   |
| Угольная кислота, $K_2$                               | 10,329         | 2902,39 | 6,4980  | 0,02379   | 19                   |
| Хлоруксусная кислота                                  | 2,865          | 1229,13 | 6,1715  | 0,016486  | 13, 20               |
| Лимонная кислота, $K_1$                               | 3,128          | 1255,6  | 4,5635  | 0,011673  | 21                   |
| Лимонная кислота, $K_2$                               | 4,761          | 1585,2  | 5,4460  | 0,016399  | 21                   |
| Лимонная кислота, $K_3$                               | 6,396          | 1814,9  | 6,3664  | 0,022389  | 21                   |
| Циануксусная кислота                                  | 2,469          | 1029,79 | 5,0481  | 0,013626  | 22                   |
| Диэтилуксусная кислота                                | 4,734          | 492,16  | 0,0453  | 0,010493  | 15, 16               |
| 5, 5-Диэтилбарбитуровая кислота                       | 7,980          | 2324,47 | 3,3491  | 0,011856  | 23                   |
| Ион диметиламмония                                    | 10,774         | 1932,6  | -6,495  | -0,007389 | 24                   |
| Диметилэтилендиаминдиуксусная кислота, $K_1$          | 5,987          | 86,4    | -9,048  | -0,01124  | 25                   |
| Диметилэтилендиаминдиуксусная кислота, $K_2$          | 9,977          | -458,8  | -18,809 | -0,02446  | 25                   |

Продолжение табл. 1

| Электролит  | $pK_a$ при 25° | $A_1$    | $A_2$    | $A_3$     | Ссылка на литературу |
|---|----------------|----------|----------|-----------|----------------------|
| N-Диметилглицин, $K_2$                              | 9,940          | 1209,07  | -7,4407  | -0,005217 | 26                   |
| Ион 2,2'-дипиридиния                                | 4,352          | -64,4    | -7,264   | -0,00902  | 27                   |
| Ион эфедрина  | 9,544          | 1834,51  | -5,1480  | -0,005894 | 28                   |
| Ион $\gamma$ -эфедрина                              | 9,706          | 1832,21  | -5,5189  | 0,006562  | 28                   |
| Этилендиаминтетрауксусная кислота, $K_3$            | 6,273          | 1396,6   | 0,506    | 0,00704   | 29                   |
| Этилендиаминтетрауксусная кислота, $K_4$            | 10,948         | 1143,4   | -7,241   | -0,00043  | 29                   |
| Ион этилендиаммония, $K_1$                          | 6,838          | 1925,89  | -1,964   | -0,005308 | 30                   |
| Ион этилендиаммония, $K_2$                          | 9,960          | 2492,90  | -2,010   | -0,001371 | 30                   |
| Фторуксусная кислота                                | 2,584          | 877,22   | 4,2999   | 0,013223  | 13                   |
| Муравьиная кислота                                  | 3,752          | 1342,85  | 5,2743   | 0,015168  | 31                   |
| Германиевая кислота                                 | 8,775          | -19841,0 | -150,561 | -0,25235  | 32                   |
| Глюкозо-1-фосфорная кислота, $K_2$                  | 6,503          | 1432,16  | 3,4213   | 0,017177  | 33                   |
| Глутаминовая кислота, $K_1$                         | 2,30           | —        | —        | —         | 34                   |
| Глутаминовая кислота, $K_2$                         | 4,51           | —        | —        | —         | 34                   |
| Глутаминовая кислота, $K_3$                         | 9,95           | —        | —        | —         | 34                   |
| Глицеро-1-фосфорная кислота, $K_2$                  | 6,657          | 1411,37  | 3,3605   | 0,017718  | 35                   |
| Глицеро-2-фосфорная кислота, $K_1$                  | 1,329          | 1891,91  | 13,4799  | 0,02841   | 36                   |
| Глицеро-2-фосфорная кислота, $K_2$                  | 6,650          | 1667,40  | 4,8394   | 0,01978   | 36                   |
| Глицин, $K_1$                                       | 2,350          | 1332,17  | 5,8870   | 0,012643  | 37                   |
| Глицин, $K_2$                                       | 9,780          | 2686,95  | 0,5103   | 0,004286  | 37                   |
| Гликолевая кислота                                  | 3,831          | 1303,26  | 4,7845   | 0,014236  | 38                   |
| Глицилаланин  | 3,153          | 691,79   | 1,8996   | 0,0091655 | 39                   |
| Глицил- $\alpha$ -амино- <i>n</i> -масляная кислота | 3,155          | 727,94   | 2,2214   | 0,0098400 | 39                   |
| Глициласпарагин                                     | 2,942          | 1176,54  | 4,8520   | 0,012907  | 39                   |
| Глицилглицин, $K_1$                                 | 3,140          | 1003,35  | 3,5670   | 0,011207  | 39                   |
| Глицилглицин, $K_2$                                 | 8,252          | 2902,3   | 3,4932   | 0,006749  | 8                    |
| Глицилглицилглицин, $K_1$                           | 3,225          | —        | —        | —         | 40                   |
| Глицилглицилглицин, $K_2$                           | 8,090          | —        | —        | —         | 40                   |
| Глициллейцин  | 3,180          | 718,40   | 2,1910   | 0,0099294 | 39                   |
| Глицилсерин   | 2,981          | 1090,92  | 4,1993   | 0,011087  | 39                   |
| Ион гексаметилендиаммония, $K_1$                    | 9,840          | 2543,96  | -2,776   | 0,004935  | 30                   |



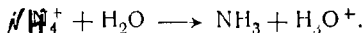
Продолжение табл. 1

| Электролит                          | $pK_a$ при 25° | $A_1$   | $A_2$   | $A_3$     | Ссылка на литературу |
|-------------------------------------|----------------|---------|---------|-----------|----------------------|
| Ион гексаметилендиаммония, $K_2$    | 10,931         | 3416,24 | 1,882   | 0,004527  | 30                   |
| Капроновая кислота                  | 4,857          | 966,12  | 2,1256  | 0,012550  | 15, 16               |
| <i>изо</i> -Капроновая кислота      | 4,845          | 935,01  | 1,9378  | 0,012230  | 15                   |
| Оксипролин, $K_1$                   | 1,818          | 1156,7  | 5,2753  | 0,010777  | 5                    |
| Оксипролин, $K_2$                   | 9,662          | 2442,9  | -0,1236 | 0,004500  | 5                    |
| Иодуксусная кислота                 | 3,174          | 716,15  | 2,6357  | 0,011429  | 13                   |
| Молочная кислота                    | 3,860          | 1286,49 | 4,8607  | 0,014776  | 41                   |
| Лейцин, $K_1$                       | 2,328          | 1283,60 | 6,0027  | 0,013505  | 3                    |
| Лейцин, $K_2$                       | 9,744          | 2819,38 | 1,2396  | 0,005127  | 3                    |
| Изолейцин, $K_1$                    | 2,318          | 1298,09 | 6,1967  | 0,013959  | 3                    |
| Изолейцин, $K_2$                    | 9,758          | 2933,52 | 2,0479  | 0,006578  | 3                    |
| Малоновая кислота, $K_1$            | 2,855          | —       | —       | —         | 42                   |
| Малоновая кислота, $K_2$            | 5,696          | 1703,31 | 6,5810  | 0,022014  | 43                   |
| Метаниловая кислота                 | 3,738          | 1327,59 | 1,5533  | 0,002813  | 44                   |
| Метиламинодиуксусная кислота, $K_1$ | 2,148          | 0,9     | -2,023  | 0,00041   | 25                   |
| Метиламинодиуксусная кислота, $K_2$ | 10,006         | 1648,8  | -4,068  | 0,00137   | 25                   |
| Метоксиуксусная кислота             | 3,750          | 974,26  | 3,6704  | 0,013325  | 45                   |
| 3-Метоксипропанон, $K_1$            | 2,038          | 1290,20 | 6,0134  | 0,012490  | 45                   |
| 3-Метоксипропанон, $K_2$            | 9,175          | 2788,60 | 2,0924  | 0,006423  | 45                   |
| Ион моноэтаноламмония               | 9,498          | 2677,91 | -0,3869 | 0,000428  | 46                   |
| Ион монометиламмония                | 10,624         | 2568,3  | -2,990  | -0,003285 | 24                   |
| Нитрилодиуксусная кислота, $K_1$    | 1,651          | 2422,5  | 14,936  | 0,02838   | 47                   |
| Нитрилодиуксусная кислота, $K_2$    | 2,948          | 1404,8  | 6,829   | 0,01699   | 47                   |
| Нитрилодиуксусная кислота, $K_3$    | 10,280         | 2148,6  | 1,047   | 0,01382   | 47                   |
| Норлейцин, $K_1$                    | 2,335          | 1193,30 | 5,2850  | 0,012130  | 3                    |
| Норлейцин, $K_2$                    | 9,834          | 2851,89 | 1,2891  | 0,005218  | 3                    |
| Ортоаминобензолсульфокислота        | 2,459          | 1106,68 | 3,2314  | 0,006634  | 48                   |
| Щавелевая кислота, $K_1$            | 1,271          | —       | —       | —         | 49                   |
| Щавелевая кислота, $K_2$            | 4,266          | 1423,8  | 6,5007  | 0,020095  | 50                   |
| Фенолсульфоновая кислота, $K_2$     | 9,053          | 1961,2  | 1,1436  | 0,012139  | 51                   |
| Фосфорная кислота, $K_1$            | 2,148          | 799,31  | 4,5535  | 0,013486  | 52                   |

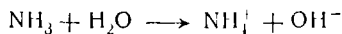
Продолжение табл. 1

| Электрон                     | $pK_a$ при 25 | $A_1$   | $A_2$   | $A_3$     | Ссылка на литературу |
|------------------------------|---------------|---------|---------|-----------|----------------------|
| Фосфорная кислота, $K_2$     | 7,198         | 1979,5  | 5 3541  | 0,019840  | 53                   |
| о-Фталевая кислота, $K_1$    | 2,950         | 561,57  | 1,2843  | 0,007883  | 54                   |
| о-Фталевая кислота, $K_2$    | 5,408         | 2175,83 | 9,5508  | 0,025694  | 55                   |
| Ион пиперидиния              | 11,123        | 2105,6  | 6,3535  | 0,007687  | 56                   |
| Пролин, $K_1$                | 1,952         | 1512,6  | 7,9217  | 0,016094  | 5                    |
| Пролин, $K_2$                | 10,640        | 2230,4  | -3,1592 | 0,000010  | 5                    |
| Пропионовая кислота          | 4,874         | 1213,26 | 3,3860  | 0,014055  | 57                   |
| Пропионилглицин              | 3,718         | 1101,03 | 3,7708  | 0,012730  | 2                    |
| Ион <i>n</i> -пропиламмония  | 10,568        | 2742,67 | -2,188  | -0,002746 | 30                   |
| Саркозин, $K_2$              | 10,200        | 2213,06 | -2,4514 | -0,001094 | 26                   |
| Серин, $K_1$                 | 2,186         | 1311,2  | 5,6397  | 0,011496  | 5                    |
| Серин, $K_2$                 | 9,208         | 2594,1  | 0,6031  | 0,003725  | 5                    |
| Янтарная кислота, $K_1$      | 4,207         | 1206,25 | 3,3266  | 0,011697  | 58                   |
| Янтарная кислота, $K_2$      | 5,638         | 1679,13 | 5,7043  | 0,019153  | 58                   |
| Аминосульфоновая кислота     | 0,988         | 3792,8  | 24,122  | 0,041544  | 59                   |
| Сульфаниловая кислота        | 3,227         | 1143,71 | 1,2979  | 0,002314  | 60                   |
| Шавелевая кислота, $K_1$     | 3,033         | 1525,59 | 6,6558  | 0,015336  | 61                   |
| Шавелевая кислота, $K_2$     | 4,366         | 1765,35 | 7,3015  | 0,019376  | 61                   |
| Таурин, $K_2$                | 9,061         | 2458,49 | 0,0997  | 0,003069  | 62                   |
| Теллуровая кислота           | 7,637         | -1870,0 | -27,276 | -0,044833 | 63                   |
| Ион тетраметиламмония, $K_1$ | 9,216         | 2610,48 | -1,325  | -0,002899 | 30                   |
| Ион тетраметиламмония, $K_2$ | 10,753        | 2772,77 | -2,122  | -0,02245  | 30                   |
| Треонин, $K_1$               | 2,088         | 1716,1  | 8,5867  | 0,016504  | 5                    |
| Треонин, $K_2$               | 9,100         | 2631,1  | 1,2866  | 0,005237  | 5                    |
| Ион триэтиламмония           | 7,77          | —       | —       | —         | 64                   |
| Ион триэтиламмония           | 10,715        | 806,43  | -13,050 | -0,01690  | 30                   |
| Трифтормасляная кислота      | 4,156         | —       | —       | —         | 65                   |
| Трифторвалериановая кислота  | 4,495         | —       | —       | —         | 66                   |
| Триметилуксусная кислота     | 5,032         | 1044,58 | 2,4939  | 0,013490  | 15, 16               |
| Ион триметиламмония          | 9,800         | 541,4   | -12,611 | -0,015525 | 24                   |
| Валериановая кислота         | 4,842         | 921,38  | 1,8574  | 0,012105  | 15, 16               |
| Изовалериановая кислота      | 4,780         | 768,87  | 1,2582  | 0,011603  | 15, 16               |
| Валин, $K_1$                 | 2,286         | 1245,31 | 6,0251  | 0,013868  | 3                    |
| Валин, $K_2$                 | 9,719         | 2776,46 | 1,1033  | 0,005056  | 3                    |

Все величины приведены в шкале моляльностей. Данные для оснований выражены посредством констант диссоциации для кислот, например для аммония мы приводим величину  $pK = 9,245$  при 25°.



Константа диссоциации основания для реакции



вычисляется из соотношения

$$pK_a (\text{кислота}) + pK_b (\text{основание}) = pK_w (\text{вода});$$

$pK_w (\text{вода})$  составляет 13,997 при 25°.

- 1 Harned H. S, Ehlers R. W, J. Am. chem Soc, **54**, 1350 (1932); **55**, 652 (1933). Мак-Иннес и Шедловский нашли из данных по электропроводности  $pK = 4,755$  при 25° [MacInnes D A., Shedlovsky T, J. Am. chem Soc., **54**, 1429 (1932)]
- 2 King E J., King G. W, J Am. chem. Soc., **78**, 1089 (1956).
- 3 Smith P. K, Taylor A. C., Smith E. R. B., J. biol. Chem, **122**, 109 (1937).
- 4 May M, Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., **73**, 406 (1951).  
Данные пересчитаны Е Кингом.
5. Smith P. K., Gorham A. T, Smith E. R. B, J. biol chem. **144**, 735 (1942).
- 6 Sager E. E, Siewers I. J, Res. nat Bur. Stand, **45**, 489 (1950).
- 7 King E J., J. Am. chem. Soc, **76**, 1006 (1954).
8. Smith E. R. B., Smith P. K., J. biol. Chem., **146**, 187 (1942).
- 9 Clarke H. B, Datta S. P, Rabin B R, Biochem J, **59**, 209 (1955).
- 10 Bates R. G, Pinching G. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., **42**, 419 (1949), J Am chem. Soc, **72**, 1393 (1950). См также работу Everett D H, Landsman D A., Trans Faraday Soc., **50**, 1221 (1954), в котором из измерений э. д. с. гальванических цепей с переносом получены результаты, хорошо согласующиеся с результатами Бэйтса и Пинчинга в интервале 15—45°.
- 11 Jones A V., Parton H. N., Trans. Faraday Soc, **48**, 8 (1952). Растворы бензойной кислоты при 25° исследовались многократно. Из измерений электропроводности были найдены значения  $pK = 4,190$  [Ives D. J. G, Linstead R. P., Riley H L., J. chem. Soc, **1933**, 561],  $pK = 4,199$  [Brockman F. G., Kilpatrick M, J. Am. chem Soc., **56**, 1483 (1934)],  $pK = 4,200$  [Saxton B., Meier H F., J. Am chem. Soc, **56**, 1918 (1934)];  $pK = 4,203$  [Dippy J. F. J, Williams F. R, J. Chem. Soc, 1888 (1934)];  $pK = 4,196$  [Jeffery G. H, Vogel A I., Phil. Mag, **18**, 901 (1934)]  
Из измерений эдс. найдено  $pK = 4,218$  [Briscoe H. T, Peake J S., J phys Chem., **42**, 637 (1938)] и  $pK = 4,212$  (см. табл. 4 приложения 12.1).  
Спектрофотометрическим методом найдены значения  $pK = 4,216$  [Halban H von, Brüll J, Helv. chim Acta, **27**, 1719 (1944)];  $pK = 4,208$  [Kilpatrick M, Arenberg C. A, J Am chem. Soc, **75**, 3812 (1953)];  $pK = 4,203$  [Robinson R. A, Biggs A. I., Aust. J. Chem, **10**, 128 (1957)].

- 12 Manov G. G., Delollis N. J., Acree S. F., *J Res nat Bur. Stand.*, **33**, 287 (1944)
13. Ives D. J G., Pryor J H, *J chem. Soc.*, 2104 (1955).
14. Harned H. S., Sutherland R. O., *J. Am. chem. Soc.*, **56**, 2039 (1934).  
Из данных по электропроводности [(Belcher D, *J Am chem Soc*, **60**, 2744 (1938); Saxton B, Darken L. S., *J. Am. chem Soc*, **62**, 846 (1940)] при 25° получаются значения  $pK$ , равные 4,823 и 4,818 соответственно.
- 15 Everett D. H., Landsman D. A., Pinsent B R W., *Proc roy. Soc*, **215A**, 403 (1952)
- 16 Из данных по электропроводности получены следующие значения  $pK$  при 25°: изомаляная кислота 4,860; валериановая кислота 4,860, изовалериановая кислота 4,777; триметилуксусная кислота 5,050, капроновая кислота 4,879; диэтилуксусная кислота 4,751 (Dippy J. F. J., *J. chem Soc*, **1938**, 1222)
17. King E. J, *J Am. chem. Soc.*, **78**, 6020 (1956).
18. Harned H. S., Davis R., *J. Am. chem. Soc.*, **65**, 2030 (1943).  
Из данных по электропроводности были найдены значения  $pK = 6,583$ , 6,429, 6,366 и 7,317 при 0, 15, 25 и 38° соответственно [Shedlovsky T, MacInnes D. A., *J. Am. chem Soc*, **57**, 1705 (1935)]. Несенен получил значения  $pK$ , согласующиеся с найденными Харнедом и Дейвисом в пределах 0,002 [Näsänen R, *Acta chem scand.*, **1**, 204 (1947)] Эти значения  $pK$  определены для реакции
- $$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-.$$
- Истинная константа диссоциации для реакции
- $$\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$$
- составляет  $24 \cdot 10^{-4}$  при 15° [Roughton F J W, *J Am chem. Soc.*, **63**, 2930 (1941)] и  $1,32 \cdot 10^{-4}$  при 25° [Berg D, Patterson A, *J. Am. chem. Soc.*, **75**, 5197 (1953)] Таким образом, при 25° только 0,3% растворенной двуокиси углерода находится в виде молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$
19. Harned H. S., Scholes S R., *J Am chem Soc.*, **63**, 1706 (1941).
20. Райт, применяя хингидронный электрод, получил значения  $pK$  примерно на 0,011 единицы меньше в интервале 0—40° [Wright D D., *J. Am chem Soc*, **56**, 314 (1934)].  
Из данных по электропроводности было найдено  $pK=2,854$  при 25° [Saxton B, Langer T W, *J Am chem Soc*, **55**, 3638 (1933)]
- 21 Bates R G, Pinching G D., *J Am chem Soc*, **71**, 1274 (1949).
- 22 Feates F S, Ives D J G., *J chem Soc*, 2798 (1956)  
Для описания своих результатов эти авторы предложили более сложное уравнение
- 23 Manov G G, Schuette K. E, Kirk F S, *J Res nat Bur. Stand*, **48**, 84 (1952).

- 24 Everett D H, Wynne-Jones W. F. K., Proc roy. Soc, **177A**, 499 (1941) Гальваническая цепь имела жидкостное соединение, но диффузионный потенциал был мал
- 25 Ockerbloom N E, Martell A. E., J. Am chem Soc, **78**, 267 (1956).
- 26 Datta S. P., Grzybowski A K, Trans Faraday Soc, **54**, 1179, 1188 (1958)
- 27 Näsanen R, Suomen Kem, **28B**, 161 (1955)
- 28 Everett D H, Hune J B., J chem Soc, 1636 (1958)
- 29 Carini F F, Martell A F, J Am chem Soc, **75**, 4810 (1953)
- 30 Рассчитано из предварительных данных, предоставленных Эверетом. См. также Everett D H, Pinsent B R. W., Proc roy Soc., **215A**, 416 (1952)
- 31 Harned H S, Fmbree N. D., J Am chem Soc, **56**, 1042 (1934); Сэкстон и Даркен нашли при  $24^\circ$   $pK = 3,738$  [Saxton B, Darken L S, J Am chem. Soc, **62**, 846 (1940)].
- 32 Antikainen P J, Suomen Kern, **30b**, 123 (1957). Интерпретация результатов осложнена образованием в щелочном растворе пентагермановой кислоты
- 33 Ashby J H, Clarke H. B., Croock E. M., Datta S. P., Biochem J, **59**, 203 (1955).
- 34 Lumb R F, Martell A. E., J phys Chem, **57**, 690 (1953).
- 35 Datta S P, Grzybowski A K., Biochem. J, **69**, 218 (1958).
- 36 Ashby J H, Croock E M, Datta S P, Biochem. J, **56**, 198 (1954).
- 37 King E J, J. Am. chem Soc, **73**, 155 (1951). Эти результаты хорошо согласуются с более ранними измерениями Оуэна [Owen B. B., J Am. chem Soc, **56**, 24 (1934)].
- 38 Nims L F, J Am chem. Soc., **58**, 987 (1936).
- 39 King E J., J. Am chem. Soc, **79**, 6151 (1957).
- 40 Evans W P, Monk C. B., Trans Faraday Soc, **51**, 1244 (1955).
- 41 Nims L. F, Smith P. K, J. biol. Chem, **113**, 145 (1936) (э. д. с.); Martin A W., Tartar H V., J. Am. chem Soc, **59**, 2672 (1937) (электропроводность). Параметры  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  рассчитаны по данным из обоих источников.
- 42 Jeffery G. H., Vogel A. I, J. chem. Soc., 21 (1935).
- 43 Hamer W. J., Burton J O., Acree S F., J Res. nat. Bur. Stand., **24**, 269 (1940).
- 44 McCoy R. D., Swinehart D. F., J. Am chem. Soc., **76**, 4708 (1954)
- 45 King E J, частное сообщение
- 46 Bates R. G., Pinching G D, J Res nat Bur. Stand., **46**, 349 (1951). Сивертц, Рейтмейер и Тартар из данных по электропроводности нашли  $pK = 9,501$  при  $25^\circ$  [Sivertz V, Reitmeier R. E., Tartar H V, J. Am. chem. Soc., **62**, 1379 (1940)].

- 47 Hughes V L., Martell A E., J Am chem Soc, **78**, 1319 (1956).
- 48 Diebel R. N., Swinehart D. F., J phys Chem **61**, 333 (1957).
- 49 Darken L. S., J. Am chem. Soc, **63**, 1007 (1941).  
Партон и Никольсон приводят значения 1,336, 1,258, 1,271 при 25, 30 и 35° соответственно [Parton H. N., Nicholson A. J. C., Trans Faraday Soc, **35**, 546 (1939)]
- 50 Pinching G. D., Bates R. G., J. Res nat Bur Stand, **40**, 405 (1948).  
Эти авторы показали, что их данные и данные Харнеда и Фэллона [Harned H S, Fallon L. D., J Am chem. Soc, **61**, 3111 (1939)] и Партона и Гиббонса [Parton H N, Gibbons R. C., Trans Faraday Soc., **35**, 542 (1939)] практически совпадают
51. Bates R G, Siegel G L, Acree S F, J Res nat Bur Stand, **31**, 205 (1943)
52. Bates R. G., J Res. Nat Bur Stand, **47**, 127 (1951) Значения  $pK$ , найденные Нимсом [Nims L. F., J. Am chem Soc, **56**, 1110 (1934)], ниже примерно на 0,02 единицы, а Лагг [Lugg J. W H, J. Am. chem. Soc, **53**, 1 (1931)] из данных по электропроводности нашел  $pK=2,09$  при 18° (значение  $pK$ , найденное интерполяцией по данным Бэйтса, равно 2,118).
53. Bates R G, Acree S. F., J Res nat Bur. Stand, **30**, 129 (1943); Grzybowski A K, J phys Chem, **62**, 550, 555 (1958), Ender F., Teltschik W., Schäfer K, Z Elektrochem, **61**, 775 (1957)
54. Hamer W J, Pinching G. D., Acree S. F., J Res. nat, Bur Stand, **35**, 539 (1945).
55. Hamer W. J., Acree S. F., J Res nat. Bur. Stand, **35**, 381 (1945).
56. Bates R. G., Bower V E., J. Res. nat Bur. Stand, **57**, 153 (1956).
57. Harned H S, Ehlers R W., J Am chem. Soc, **55**, 2379 (1933), Бельчер [Belcher D., J. Am. chem. Soc., **60**, 2744 (1938)] нашел  $pK=4,872$  при 25°.
- 58 Pinching G D, Bates R G, J. Res. nat Bur Stand, **45**, 322, 444 (1950)
59. King E. J., King G W., J Am chem Soc., **74**, 1212 (1952)
- 60 MacLaren R. O., Swinehart D. F., J Am. chem Soc., **73**, 1822 (1951).
61. Bates R. G., Canham R. G., J Res nat. Bur. Stand, **47**, 343 (1951)
62. King E. J., J. Am. chem. Soc, **75**, 2204 (1953).
- 63 Antikainen P J, Suomen Kem., **28b**, 135 (1955); **30b**, 201 (1957).
- 64 Bates R G, Schwarzenbach G, Helv. chim Acta, **37**, 1437 (1954).  
При 20 и 30° они нашли  $pK=7,87$  и 7,68 соответственно.
65. Henne A L, Fox C. J, J Am chem Soc, **73**, 2323 (1951). Они нашли при 35°  $pK=4,167$  и 3,068 для трифтормасляной и трифторпропеновой кислот соответственно; трифторуксусная и гептафтормасляная кислоты являются значительно более сильными и имеют константы диссоциации около 0,5
- 66 Henne A. L., Fox C. J., J. Am. chem. Soc., **75**, 5750 (1953).

Константы кислотной диссоциации некоторых аминов в водных растворах при 25°

| Амин                        | $pK_a$ | Ссылка на литературу | Амин                    | $pK_a$ | Ссылка на литературу |
|-----------------------------|--------|----------------------|-------------------------|--------|----------------------|
| Три (оксиметил)аминометан   | 8,076  | 1                    | Ион нониламмония        | 10,64  | 4                    |
| Ион этиламмония             | 10,631 | 2                    | Ион дециламмония        | 10,64  | 4                    |
| Ион диэтиламмония           | 10,933 | 2                    | Ион ундециламмония      | 10,63  | 4                    |
| Ион триэтиламмония          | 10 867 | 3                    | Ион додециламмония      | 10,63  | 4                    |
| Ион <i>n</i> -пропиламмония | 10,530 | 2                    | Ион дидодециламмония    | 10,99  | 4                    |
| Ион <i>n</i> -бутиламмония  | 10,597 | 2                    | Ион тридециламмония     | 10,63  | 4                    |
| Ион изобутиламмония         | 10,43  | 4                    | Ион дитридециламмония   | 10,99  | 4                    |
| Ион <i>n</i> -амиламмония   | 10,63  | 4                    | Ион тетрадециламмония   | 10,62  | 4                    |
| Ион изоамиламмония          | 10,60  | 4                    | Ион пентадециламмония   | 10,61  | 4                    |
| Ион гексиламмония           | 10,64  | 4                    | Ион дипентадециламмония | 11,00  | 4                    |
| Ион дигексиламмония         | 11,01  | 4                    | Ион гексадециламмония   | 10,61  | 4                    |
| Ион гептиламмония           | 10,66  | 4                    | Ион гептадециламмония   | 10,60  | 4                    |
| Ион октиламмония            | 10,65  | 4                    | Ион октадециламмония    | 10,60  | 4                    |
| Ион диоктиламмония          | 11,01  | 4                    | Ион доксодециламмония   | 10,99  | 4                    |
|                             |        |                      | Ион докозиламмония      | 10,60  | 4                    |

1. Bates R. L., Pinching G. D., J. Res. nat. Bur. Stand., 43, 519 (1949). Они нашли также  $pK = 8,221$  и  $7,937$  при  $20$  и  $30^\circ$  соответственно
2. Evans A. G., Hamann S. D., Trans. Faraday Soc., 47, 34 (1951). Хотя цепь имела жидкостное соединение, диффузионный потенциал был мал.
3. Ablard J. E., McKinney D. S., Warner J. C., J. Am. chem. Soc., 62, 2181 (1940). При  $40^\circ$  и  $50^\circ$   $pK = 10,455$  и  $10,233$  соответственно.
4. Hoerr C. W., McCorkle M. R., Ralston A. W., J. Am. chem. Soc., 65, 328 (1943).

Константы кислотной диссоциации некоторых полиаминов в водных растворах при 20°

|                                       | $pK_1$ | $pK_2$ | $pK_3$ | $pK_4$ | $pK_5$ | Ссылка на литературу |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------------|
| Гидразин                              | -0,88  | 8,11   | —      | —      | —      | 1                    |
| 1, 2-Диаминоэтан                      | 7,00   | 10,09  | —      | —      | —      | 2                    |
| 1, 3-Диаминопропан                    | 8,64   | 10,62  | —      | —      | —      | 2                    |
| 1, 4-Диаминобутан                     | 9,35   | 10,80  | —      | —      | —      | 2                    |
| 1, 5-Диаминопентан                    | 9,74   | 10,05  | —      | —      | —      | 3                    |
| 1, 8-Диаминооктан                     | 10,10  | 11,00  | —      | —      | —      | 3                    |
| <i>цис</i> -1, 2-Диаминоциклогексан   | 6,13   | 9,93   | —      | —      | —      | 2                    |
| <i>транс</i> -1, 2-Диаминоциклогексан | 6,47   | 9,94   | —      | —      | —      | 2                    |
| 1, 3-диамино-2-пропанол               | 7,93   | 9,69   | —      | —      | —      | 2                    |
| 2, 2', 2''-Триаминотриэтиламин        | 7,98   | 9,26   | 10,15  | —      | —      | 2                    |
| Тетраэтиленпентамин (25°)             | 2,65   | 4,25   | 7,87   | 9,08   | 9,92   | 4                    |

Приведенные значения  $pK$  относятся к соответствующим кислотам

- Schwarzenbach G, Helv. chim. Acta, **19**, 178 (1936).
- Bertsch C. R., Fernelius W. C., Block B. P., J phys Chem, **62**, 444 (1958) Измерения были выполнены также при 10, 30 и 40°
- Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, **16**, 522 (1933). Полученные в этой работе значения  $pK$  для диаминпроизводных этана, пропана и бутана согласуются с данными [2] до примерно 0,05 единицы.
- Jonassen H. B., Frey F. W., Schaafsma A., J. phys Chem, **61**, 504 (1957).



Константы диссоциации некоторых замещенных бензойных кислот (значения  $pK_a$ )

|                                  | 15°   | 20°   | 25°   | 30°   | 35°   | 40°   | 45°   |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Бензойная кислота                | 4,214 | 4,213 | 4,212 | 4,215 | 4,221 | 4,232 | 4,241 |
| <i>m</i> -Оксибензойная кислота  | —     | —     | 4,079 | —     | —     | —     | —     |
| <i>m</i> -Хлорбензойная кислота  | 3,839 | 3,831 | 3,824 | 3,826 | 3,828 | 3,830 | 3,833 |
| <i>m</i> -Бромбензойная кислота  | 3,819 | 3,813 | 3,809 | 3,810 | 3,810 | 3,813 | 3,818 |
| <i>m</i> -Иодбензойная кислота   | —     | —     | 3,857 | —     | —     | —     | —     |
| <i>m</i> -Цианбензойная кислота  | 3,609 | 3,599 | 3,598 | 3,596 | 3,599 | 3,604 | 3,613 |
| <i>m</i> -Нитробензойная кислота | —     | —     | 3,450 | —     | —     | —     | —     |
| <i>m</i> -Метилбензойная кислота | —     | —     | 4,243 | —     | —     | —     | —     |
| <i>p</i> -Оксибензойная кислота  | 4,597 | 4,585 | 4,582 | 4,576 | 4,577 | 4,580 | 4,583 |
| <i>p</i> -Хлорбензойная кислота  | 4,000 | 3,991 | 3,986 | 3,981 | 3,981 | 3,981 | 3,985 |
| <i>p</i> -Бромбензойная кислота  | 4,012 | 4,005 | 4,002 | 4,002 | 4,001 | 4,005 | 4,007 |
| <i>p</i> -Цианбензойная кислота  | 3,558 | 3,551 | 3,551 | 3,553 | 3,554 | 3,561 | 3,567 |
| <i>p</i> -Нитробензойная кислота | 3,449 | 3,444 | 3,442 | 3,440 | 3,444 | 3,445 | 3,450 |
| <i>p</i> -Метилбензойная кислота | —     | —     | 4,344 | —     | —     | —     | —     |

1. Briegleb G., Bieber A., Z. Elektrochem., 55, 250 (1951). Измеряли э. д. с. гальванических цепей без переноса, применяли хингидронный электрод.

Таблица 5

Константы диссоциации органических кислот в водном растворе при 25° (значения  $pK_a$ )

|   |       | Ссылка<br>на литературу |
|---|-------|-------------------------|
| Циано(циклогексил)уксусная кислота                  | 2,366 | 1                       |
| Нитроуксусная кислота                               | 2,26  | 2                       |
| Сульфоуксусная кислота                              | 4,07  | 3                       |
| $\beta$ -Цианопропионовая кислота                   | 3,991 | 1                       |
| $\alpha$ -Нитропропионовая кислота                  | 2,39  | 2                       |
| $\beta$ -Нитропропионовая кислота                   | 3,97  | 2                       |
| $\beta$ -Сульфопропионовая кислота                  | 4,52  | 3                       |
| Моноамид малоновой кислоты                          | 3,641 | 4                       |
| $\alpha$ -Кетопропионовая кислота                   | 2,490 | 5                       |
| Акриловая кислота                                   | 4,257 | 6, 7                    |
| $\gamma$ -Цианомасляная кислота                     | 4,436 | 1                       |
| Цианоизомасляная кислота                            | 2,420 | 1                       |
| $\gamma$ -Нитромасляная кислота                     | 2,39  | 2                       |
| Моноамид янтарной кислоты                           | 4,539 | 4                       |
| Винилуксусная кислота                               | 4,342 | 6, 8                    |
| $\gamma$ -Кротоновая кислота ( <i>транс</i> )       | 4,698 | 7, 9                    |
| 2-Бутиновая кислота (тетролевая кислота)            | 2,652 | 7                       |
| Аминоглутаровая кислота                             | 4,600 | 4                       |
| $\beta, \beta$ -Диметилакриловая кислота            | 5,120 | 7, 8                    |
| Пентен-2-карб-1-оновая кислота                      | 4,695 | 8                       |
| Пентен-3-карб-1-оновая кислота                      | 4,507 | 8                       |
| Пентен-4-карб-1-оновая кислота                      | 4,678 | 8                       |
| Диэтилуксусная кислота                              | 4,751 | 10                      |
| Моноамид адипиновой кислоты                         | 4,628 | 4                       |
| Гексен-2-карб-1-оновая кислота                      | 4,703 | 8                       |
| Гексен-3-карб-1-оновая кислота                      | 4,516 | 8                       |
| Гексен-4-карб-1-оновая кислота                      | 4,719 | 8                       |
| 4-Метилпентен-2-карб-1-оновая кислота               | 4,701 | 8                       |
| 4-Метилпентен-3-карб-1-оновая кислота               | 4,600 | 8                       |
| <i>цис</i> -3-метилпентен-2-карб-1-оновая кислота   | 5,149 | 8                       |
| <i>транс</i> -3-метилпентен-2-карб-1-оновая кислота | 5,131 | 8                       |
| <i>n</i> -Гептиловая кислота                        | 4,893 | 10                      |

Продолжение табл. 5

|   |       | Ссылка<br>на литературу |
|---|-------|-------------------------|
| 5-Метилгексен-4-карб-1-оновая кислота                 | 4,799 | 8                       |
| Каприловая кислота                                    | 4,894 | 10                      |
| Пеларгоновая кислота                                  | 4,955 | 10                      |
| Гексагидробензойная кислота                           | 4,900 | 11                      |
| 1-Метилгексагидробензойная кислота                    | 5,131 | 11                      |
| <i>цис</i> -2-Метилгексагидробензойная кислота        | 5,036 | 11                      |
| <i>транс</i> -2-Метилгексагидробензойная кислота      | 4,735 | 11                      |
| <i>цис</i> -3-Метилгексагидробензойная кислота        | 4,883 | 11                      |
| <i>транс</i> -3-Метилгексагидробензойная кислота      | 5,02  | 11                      |
| <i>цис</i> -4-Метилгексагидробензойная кислота        | 5,036 | 11                      |
| <i>транс</i> -4-Метилгексагидробензойная кислота      | 4,886 | 11                      |
| <i>транс</i> -1-Цианоциклогексан-2-карбоновая кислота | 3,865 | 1                       |
| Оксималоновая кислота, $K_1$                          | 2,366 | 12                      |
| Оксималоновая кислота, $K_2$                          | 4,735 | 12                      |
| Щавелевоуксусная кислота, $K_1$                       | 2,555 | 5                       |
| Щавелевоуксусная кислота, $K_2$                       | 4,370 | 5                       |
| Диоксивинная кислота, $K_1$                           | 1,947 | 12                      |
| Диоксивинная кислота, $K_2$                           | 4,004 | 12                      |
| Метилмалоновая кислота, $K_1$                         | 3,072 | 13, 14                  |
| Метилмалоновая кислота, $K_2$ (20°)                   | 5,87  | 14                      |
| Малеиновая кислота, $K_1$                             | 1,921 | 15                      |
| Малеиновая кислота, $K_2$                             | 6,225 | 15                      |
| Фумаровая кислота, $K_1$                              | 3,019 | 15                      |
| Фумаровая кислота, $K_2$                              | 4,384 | 15                      |
| Глутаровая кислота, $K_1$                             | 4,343 | 16, 17, 18              |
| Глутаровая кислота, $K_2$                             | 5,272 | 17, 18                  |
| Этилмалоновая кислота, $K_1$                          | 2,961 | 13, 14                  |
| Этилмалоновая кислота, $K_2$ (20°)                    | 5,90  | 14                      |
| Диметилмалоновая кислота, $K_1$                       | 3,151 | 13, 14                  |
| Диметилмалоновая кислота, $K_2$ (20°)                 | 6,20  | 14                      |
| Триоксиглутаровая кислота, $K_1$                      | 3,29  | 18a                     |
| Адипиновая кислота, $K_1$                             | 4,430 | 16, 17, 18              |
| Адипиновая кислота, $K_2$                             | 5,277 | 17, 18                  |

Продолжение табл. 5

|  |       | Ссылка<br>на литературу |
|--|-------|-------------------------|
| <i>n</i> -Пропилмалоновая кислота, $K_1$   | 2,989 | 13, 14                  |
| <i>n</i> -Пропилмалоновая кислота, $K_2$ (20°)                                   | 5,89  | 14                      |
| $\beta$ -Метилглутаровая кислота, $K_1$  | 4,235 | 19                      |
| Метилэтилмалоновая кислота, $K_1$  | 2,812 | 13                      |
| <i>транс</i> -Глутаконная кислота, $K_1$ (пропен-<br>-1, 3-дикарбоновая кислота) | 3,767 | 7                       |
| <i>транс</i> -Глутаконная кислота, $K_2$   | 5,077 | 7                       |
| Пимелиновая кислота, $K_1$   | 4,509 | 16, 17                  |
| Пимелиновая кислота, $K_2$   | 5,312 | 17                      |
| Диэтилмалоновая кислота, $K_1$   | 2,150 | 13, 14                  |
| Диэтилмалоновая кислота, $K_2$ (20°)   | 7,47  | 14                      |
| $\beta$ -Этилглутаровая кислота, $K_1$   | 4,285 | 19                      |
| $\beta, \beta$ -Диметилглутаровая кислота, $K_1$                                 | 3,718 | 19                      |
| Пробковая кислота, $K_1$   | 4,524 | 16, 17                  |
| Пробковая кислота, $K_2$   | 5,327 | 17, 18                  |
| $\beta$ - <i>n</i> -Пропилглутаровая кислота, $K_1$                              | 4,309 | 19                      |
| Этил- <i>n</i> -пропилмалоновая кислота $K_1$                                    | 2,106 | 13                      |
| $\beta, \beta$ -Метилэтилглутаровая кислота, $K_1$                               | 3,632 | 19                      |
| Азелановая кислота, $K_1$  | 4,550 | 17                      |
| Азелановая кислота, $K_2$  | 5,333 | 17                      |
| Ди- <i>n</i> -пропилмалоновая кислота, $K_1$ (20°)                               | 2,19  | 14                      |
| Ди- <i>n</i> -пропилмалоновая кислота, $K_2$ (20°)                               | 7,69  | 14                      |
| $\beta, \beta$ -Диэтилглутаровая кислота, $K_1$                                  | 3,483 | 19                      |
| $\beta, \beta$ -Метил- <i>n</i> -пропилглутаровая кислота, $K_1$                 | 3,626 | 19                      |
| $\beta, \beta$ -Этил- <i>n</i> -пропилглутаровая кислота, $K_1$                  | 3,510 | 19                      |
| Циклопропан-1, 1-дикарбоновая кислота, $K_1$                                     | 1,824 | 20                      |
| Циклопропан-1, 1-дикарбоновая кислота, $K_2$                                     | 7,431 | 20                      |
| Циклобутан-1, 1-дикарбоновая кислота, $K_1$                                      | 3,127 | 20                      |
| Циклобутан-1, 1-дикарбоновая кислота, $K_2$                                      | 5,879 | 20                      |
| Циклопентан-1, 1-дикарбоновая кислота, $K_1$                                     | 3,230 | 20                      |
| Циклопентан-1, 1-дикарбоновая кислота, $K_2$                                     | 6,081 | 20                      |
| Циклогексан-1, 1-дикарбоновая кислота, $K_1$                                     | 3,451 | 20                      |
| Циклогексан-1, 1-дикарбоновая кислота, $K_2$                                     | 6,108 | 20                      |

## Ароматические кислоты

|                                     | <i>орто</i>        | <i>мета</i>         | <i>пара</i>         |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Фторбензойная кислота               | 3,267 [21]         | 3,865 [21]          | 4,141 [22]          |
| Хлорбензойная кислота               | 2,943 [22]         | 3,830 [22]          | 3,977 [22]          |
| Бромбензойная кислота               | 2,854 [22]         | 3,812 [21]          | 3,971 [22]          |
| Иодбензойная кислота                | 2,863 [21]         | 3,851 [21]          | 3,93 [22a]          |
| Нитробензойная кислота              | 2,173 [23]         | 3,493 [21]          | 3,425 [21]          |
| Оксибензойная кислота               | 2,996 [24]         | 4,082 [24]          | 4,530 [24, 25]      |
| Аминобензойная кислота, $K_1$       | 2,108 [26]         | 3,124 [26]          | 2,413 [26, 27]      |
| Аминобензойная кислота, $K_2$       | 4,946 [26]         | 4,744 [26]          | 4,853 [26, 27]      |
| Метилбензойная кислота              | 3,908 [23, 28]     | 4,272 [21]          | 4,373 [21]          |
| Этилбензойная кислота               | 3,793 [29]         | —                   | 4,353 [30]          |
| <i>изо</i> -Пропилбензойная кислота | 3,635 [29]         | —                   | 4,354 [30]          |
| <i>трет</i> -Бутилбензойная кислота | 3,535 [29]         | —                   | 4,400 [30]          |
| Анисовая кислота                    | 4,094 [23]         | 4,088 [21]          | 4,471 [31]          |
| Ацетилбензойная кислота             | 4,126 [32]         | 3,825 [32]          | 3,700 [32]          |
| Фенилбензойная кислота              | 3,460 [23]         | —                   | —                   |
| Феноксibenзойная кислота            | 3,527 [23]         | 3,951 [23]          | 4,523 [23]          |
| Бензоилбензойная кислота            | 3,536 [32]         | —                   | —                   |
| <i>п</i> -Толуилбензойная кислота   | 3,644 [32]         | —                   | —                   |
| Фталевая кислота, $K_1$             | 2,950 [33]         | 3,70 [34, 35]       | 3,54 [35]           |
| Фталевая кислота, $K_2$             | 5,408 [33]         | 4,60 [34, 35]       | 4,46 [35]           |
| Салицилальдоксим                    | $pK_1 = 1,37$ [36] | $pK_2 = 9,180$ [36] | $pK_3 = 12,11$ [36] |

|                                       |            | 2,3        | 2,4        | 2,5        | 2,6        | 3,4        | 3,5        |
|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Динитробензойная кислота              |            | 1,851 [37] | 1,425 [37] | 1,622 [37] | 1,140 [37] | 2,818 [37] | 2,824 [37] |
| Дихлорбензойная кислота               |            | —          | 2,76 [38]  | —          | 1,82 [38]  | 3,64 [38]  | —          |
| Диметилбензойная кислота              |            | 3,738 [29] | 4,182 [29] | 3,977 [29] | 3,246 [29] | 4,408 [29] | 4,301 [29] |
| Диметоксибензойная кислота            |            | —          | —          | —          | 3,44 [38]  | —          | —          |
| Хлорнитробензойная кислота            |            | 2,022 [37] | 1,963 [37] | 2,167 [37] | 1,342 [37] | —          | —          |
| Бромнитробензойная кислота            |            | —          | —          | —          | 1,373 [37] | —          | —          |
| Оксинитробензойная кислота            |            | 1,873 [24] | 2,231 [24] | 2,121 [24] | 2,236 [24] | —          | —          |
| Оксихлорбензойная кислота             |            | —          | —          | 2,629 [24] | 2,627 [24] | —          | —          |
| Оксибромбензойная кислота             |            | —          | —          | 2,613 [24] | —          | —          | —          |
| Оксиметилбензойная кислота            |            | —          | —          | —          | 3,321 [24] | —          | —          |
| 2,4,6-Тринитробензойная кислота       | 0,654 [37] |            |            |            |            |            |            |
| 2,4,6-Триметилбензойная кислота       | 3,437 [29] |            |            |            |            |            |            |
| 2,4,6-Триметоксибензойная кислота     | 3,58 [39]  |            |            |            |            |            |            |
| 4-Метил-3, 5-динитробензойная кислота | 2,971 [37] |            |            |            |            |            |            |

|   |                | <i>орто</i> | <i>мета</i> | <i>пара</i> |
|---|----------------|-------------|-------------|-------------|
| 2-Окси-3, 5-динитробензойная кислота                | 0,697 [24]     |             |             |             |
| 4- <i>трет</i> -Бутил-2, 6-диметилбензойная кислота | 3,442 [29]     |             |             |             |
| 1-Нафтойная кислота                                 | 3,695 [29]     |             |             |             |
| 2-Нафтойная кислота                                 | 4,161 [29]     |             |             |             |
| 3-Окси-2-нафтойная кислота                          | 2,708 [24]     |             |             |             |
| 3-Метокси-2-нафтойная кислота                       | 3,824 [24]     |             |             |             |
| Фенилуксусная кислота                               | 4,312 [40, 41] |             |             |             |
| (Этилфенил) уксусная кислота                        |                | —           | —           | 4,373 [30]  |
| ( <i>изо</i> -Пропилфенил)уксусная кислота          |                | —           | —           | 4,391 [30]  |
| ( <i>трет</i> -Бутилфенил)уксусная кислота          |                | —           | —           | 4,417 [30]  |
| (Фторфенил)уксусная кислота                         |                | —           | —           | 4,246 [22]  |
| (Хлорфенил)уксусная кислота                         |                | 4,068 [31]  | 4,140 [31]  | 4,190 [40]  |
| (Бромфенил)уксусная кислота                         |                | 4,053 [31]  | —           | 4,188 [40]  |
| (Иодфенил)уксусная кислота                          |                | 4,038 [21]  | 4,159 [21]  | 4,178 [40]  |
| (Нитрофенил)уксусная кислота                        |                | 4,004 [23]  | 3,967 [31]  | 3,851 [40]  |
| Толилуксусная кислота                               |                | —           | —           | 4,370 [6]   |
| Анизилуксусная кислота                              |                | —           | —           | 4,360 [31]  |
| Феноксиуксусная кислота                             | 3,171 [31]     | —           | —           | —           |
| (Фторфенокси)уксусная кислота                       |                | 3,085 [42]  | 3,082 [42]  | 3,130 [42]  |
| (Хлорфенокси)уксусная кислота                       |                | 3,051 [42]  | 3,070 [42]  | 3,103 [42]  |
| (Бромфенокси)уксусная кислота                       |                | 3,123 [42]  | 3,095 [42]  | 3,132 [42]  |
| (Иодфенокси)уксусная кислота                        |                | 3,173 [42]  | 3,128 [42]  | 3,159 [42]  |
| (Цианфенокси)уксусная кислота                       |                | 2,975 [42]  | 3,034 [42]  | 2,932 [42]  |
| (Нитрофенокси)уксусная кислота                      |                | 2,896 [42]  | 2,951 [42]  | 2,893 [42]  |

|  |            |            |            |            |
|--|------------|------------|------------|------------|
| (Метилфенокс)уксусная кислота              |            | 3,227 [42] | 3,203 [42] | 3,215 [42] |
| (Метоксифенокс)уксусная кислота            |            | 3,231 [42] | 3,141 [42] | 3,212 [42] |
| $\alpha$ -Нафтилуксусная кислота           | 4,236 [11] |            |            |            |
| $\beta$ -Нафтилуксусная кислота            | 4,256 [11] |            |            |            |
| 5-Фенил-2,4-пентадиен-1-карбоновая кислота | 4,426 [6]  |            |            |            |
| (2, 4-Динитрофенил)уксусная кислота        | 3,502 [31] |            |            |            |
| (3, 4-Диметоксифенил)уксусная кислота      | 4,333 [31] |            |            |            |
| (2, 6-Диметилфенокс)уксусная кислота       | 3,356 [42] |            |            |            |
| (3-Нитро-4-хлорфенокс)уксусная кислота     | 2,959 [42] |            |            |            |
| Дифенилуксусная кислота                    | 3,939 [40] |            |            |            |
| Миндальная кислота                         | 3,411 [43] |            |            |            |
| <i>цис</i> -Коричная кислота               | 3,879 [6]  |            |            |            |
| <i>транс</i> -Коричная кислота             | 4,438 [6]  |            |            |            |
| Хлоркоричная кислота                       |            | 4,234 [23] | 4,293 [44] | 4,413 [23] |
| Нитрокоричная кислота                      |            | 4,151 [44] | 4,120 [44] | 4,046 [44] |
| Гидроксикоричная кислота                   |            | 4,613 [44] | 4,397 [44] | —          |
| Метилкоричная кислота                      |            | 4,500 [44] | 4,442 [44] | 4,564 [44] |
| Метоксикоричная кислота                    |            | 4,462 [44] | 4,376 [44] | 4,539 [44] |
| $\beta$ -Фенилпропионовая кислота          | 4,660 [6]  |            |            |            |
| $\beta$ -(Хлорфенил)пропионовая кислота    |            | 4,577 [44] | 4,585 [44] | 4,607 [44] |
| $\beta$ -(Нитрофенил)пропионовая кислота   |            | 4,504 [44] | —          | 4,473 [44] |
| $\beta$ -(Метилфенил)пропионовая кислота   |            |            |            |            |
| $\beta$ -Анизилпропионовая кислота         |            | 4,663 [44] | 4,677 [44] | 4,684 [44] |
| $\gamma$ -Фенилмасляная кислота            | 4,757 [6]  | 4,804 [44] | 4,654 [44] | 4,689 [44] |



|  |                | <i>орто</i>    | <i>мета</i>        | <i>пара</i>        |
|--|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| Ион анилина  | 4,596 [45, 46] | —              | —                  | —                  |
| Ион фторанилина                                      |                | —              | 3,391 [46]         | 4,532 [46]         |
| Ион хлоранилина                                      |                | 2,636 [45, 46] | 3,337 [46]         | 3,99 [47, 48]      |
| Ион нитроанилина                                     |                | —0,260 [46]    | 2,463 [46, 47, 49] | 0,991 [46]         |
| Ион толуидина  |                | 4,394 [46, 50] | 4,683 [46, 50]     | 5,091 [46, 48, 50] |
| Ион <i>m</i> -нитро- <i>p</i> -толуидина             | 2,959 [46]     |                |                    |                    |
| Ион <i>N</i> -метиланилина                           | 4,848 [51]     |                |                    |                    |
| Ион <i>N,N</i> -диметиланилина                       | 5,150 [51]     |                |                    |                    |
| Ион <i>N,N</i> -диметиланилина (20°)                 | 5,178 [51a]    | —              | —                  | —                  |
| Ион хлор- <i>N,N</i> -диметиланилина (20°)           |                |                | 3,829 [51a]        | 4,389 [51a]        |
| Ион бром- <i>N,N</i> -диметиланилина (20°)           |                |                | —                  | 4,282 [51a]        |
| Ион нитрс- <i>N,N</i> -диметиланилина (20°)          |                |                | 2,658 [51a]        | 0,670 [51a]        |
| Ион метил- <i>N,N</i> -диметиланилина (20°)          |                |                |                    | 5,611 [51a]        |
| Ион метокси- <i>N,N</i> -диметиланилина (20°)        |                |                |                    | 5,893 [51a]        |
| $H^+ (CH_3)_2 NC_6H_4N (CH_3)_2 H^+ (20^\circ), K_1$ |                |                |                    | 6,051 [51a]        |
| $H^+ (CH_3)_2 NC_6H_4N (CH_3)_2 H^+ (20^\circ), K_2$ |                |                |                    | 2,500 [51a]        |
| Ион <i>N,N</i> -диэтилтолуидина                      |                |                |                    | 7,24 [47]          |
| Бензиламмоний  | 9,35 [52]      |                |                    |                    |
| Ион 2, 3-диметоксибензиламмония                      | 9,41 [52]      |                |                    |                    |
| Ион 3, 4-диметоксибензиламмония                      | 9,39 [52]      |                |                    |                    |
| Ион 3, 4-метилендиоксибензиламмония                  | 9,37 [52]      |                |                    |                    |

Ион 2-гидрокси-3-метоксибензил-аммония  
 Ион 2-метокси-3-гидроксибензил-аммония  
 Ион 3-метокси-4-гидроксибензил-аммония

Ион диметиланилина  
 Ион 2,4,6-триметиланилина  
 Фенол  
 Фторфенол  
 Хлорфенол  
 Бромфенол  
 Нитрофенол  
 Крезол  
 Фенолсульфовая кислота, соль калия  
 Метоксифенол  
 Оксифензальдегид  
 Ванилин  
*цис*-Оксикоричная кислота,  $K_2$   
*транс*-Оксикоричная кислота,  $K_2$   
 5-Окси-4-метилкумарин  
 6-Окси-4-метилкумарин  
 7-Окси-4-метилкумарин  
 2,4-Дихлорфенол

9,998 [53]

10,66 [59]

9,63 [59]

8,26 [60]

9,14 [60]

7,80 [60]

7,850 [55]

$pK_1$   
8,70 [52]

8,89 [52]

8,96 [52]

2,3 | 2,4  
4,70 [50] | 4,89 [50]  
4,38 [50]

—  
8,477 [55]

8,425 [55]

7,234 [55, 56]

10,287 [53]

—

9,984 [53]

8,374 [52]

7,912 [58]

2,5 | 2,6  
4,53 [50] | 3,95 [50]

—  
9,023 [55]

—

8,399 [53]

10,091 [53]

—

9,649 [53]

9,016 [52]

8,889 [58]

$pK_1$   
11,06 [52]

10,54 [52]

10,42 [52]

3,4  
5,17 [50]

9,922 [54]

9,378 [55]

—  
7,149 [47, 55, 57]

10,262 [53]

9,03 [25]

10,209 [53]

7,615 [52]

7,396 [58]

|   |            | <i>орто</i>                                       | <i>мета</i>                                       | <i>пара</i>                                       |
|---|------------|---|---|---|
| Динитрофенол                            |            | 2,4<br>4,11 [47, 61]                              | 2,5   2,6<br>5,216 [55]   3,706 [37]              | 3,4<br>5,424 [55]                                 |
| 2,4,6-тринитрофенол                     | 0,708 [37] |   |   |   |
| 4-хлор-2, 6-динитрофенол                | 2,97 [47]  |   |   |   |
| Катехин, $K_1$                          | 9,449 [62] |   |   |   |
| Катехиндисульфоновая кислота, $K_3$     | 8,32 [62]  |   |   |   |
| Катехиндисульфоновая кислота, $K_4$     | 13,07 [62] |   |   |   |
| Ксиленол                                |            | 2,3   2,4<br>10,54   10,60<br>[63, 64]   [63, 64] | 2,5   2,6<br>10,41   10,63<br>[63, 64]   [63, 64] | 3,4   3,5<br>10,36   10,19<br>[63, 64]   [63, 64] |
| 2,3,5-Триметилфенол (20°)               |            | 10,69 [64]  |   |   |
| 2,4,6-Триметилфенол (20°)               |            | 10,99 [64]  |   |   |
| Нитромезитол                            |            | 8,984 [55]  |   |   |
| 1-Нитрозо-2-нафтол                      | 7,77 [64a] |   |   |   |
| 2-Нитрозо-1-нафтол                      | 7,38 [64a] |   |   |   |
| 2-Фуранкарбоновая кислота               | 3,169 [7]  |   |   |   |
| Барбитуровая кислота                    | 4,035 [65] |   |   |   |
| 5-Аллил-5-изобутилбарбитуровая кислота  | 7,79 [65]  |   |   |   |
| 5-Аллил-5-изопропилбарбитуровая кислота | 7,99 [65]  |   |   |   |
| 5-Бутил-5-этилбарбитуровая кислота      | 7,98 [65]  |   |   |   |

|   |            |
|---|------------|
| 5, 5-Диаллилбарбитуровая кислота                | 7,77 [65]  |
| 5, 5-Диэтилбарбитуровая кислота                 | 7,971 [65] |
| 1, 3-Диметилбарбитуровая кислота                | 4,678 [65] |
| 5-Этил-5-изопентилбарбитуровая кислота          | 7,96 [65]  |
| 5-Этил-5-фенилбарбитуровая кислота              | 7,45 [65]  |
| 5-Циклогексенил-1,5-диметилбарбитуровая кислота | 8,37 [65]  |
| 1-Метилбарбитуровая кислота                     | 4,348 [65] |
| 5-Метил-5-фенилбарбитуровая кислота             | 7,73 [65]  |
| 5-Изопропилбарбитуровая кислота                 | 4,940 [65] |

|   |            | $pK_1$        | $pK_2$        |
|---|------------|---------------|---------------|
| Пиколиновая кислота                           |            | 1,01 [66, 67] | 5,32 [66, 67] |
| Метилвый эфир пиколиновой кислоты             | 2,21 [66]  |               |               |
| Никотиновая кислота                           |            | 2,07 [66, 67] | 4,81 [66, 67] |
| Амид никотиновой кислоты (20°)                | 3,328 [68] |               |               |
| Метилвый эфир никотиновой кислоты             | 3,13 [66]  |               |               |
| Тригонеллин (метилбетаин никотиновой кислоты) | 2,04 [66]  |               |               |
| Изоникотиновая кислота                        |            | 1,84 [66, 67] | 4,86 [66, 67] |
| Метилвый эфир изоникотиновой кислоты          | 3,26 [66]  |               |               |

|  |            | рК             | рК-            |
|--|------------|----------------|----------------|
| 8-Оксихинолин  |            | 4,910 [69, 70] | 9,813 [69, 70] |
| 8-Окси-5-нитрозохинолин (14°)                                |            | 2,40 [70]      | 7,75 [70]      |
| 5, 7-Дихлор-8-оксихинолин                                    |            | 2,887 [71]     | 7,617 [71]     |
| 8-Оксихинолин-5-сульфоновая кислота                          |            | 4,108 [72]     | 8,753 [72]     |
| 7-Нитро-8-оксихинолин-5-сульфоно-<br>вая кислота             |            | 1,950 [73]     | 5,750 [73]     |
| 7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфоно-<br>вая кислота               |            | 2,514 [74]     | 7,417 [74]     |
| 7-Фенилазо-8-оксихинолин-5-сульфо-<br>но-вая кислота         |            | 3,41 [74]      | 7,845 [74]     |
| 7-(4-Нитрофенилазо)-8-оксихинолин-<br>5-сульфоно-вая кислота |            | 3,14 [74]      | 7,494 [74]     |
| 8-Оксихиназолин (14°)  |            | 3,36 [70]      | 8,54 [70]      |
| 8-Окси-2, 4-диметилхиназолин (14°)                           |            | 3,79 [70]      | 9,41 [70]      |
| 8-Оксихиноксалин (14°)                                       |            | 0,8 [70]       | 8,75 [70]      |
| 1,10-Фенантролин   | 4,857 [75] |                |                |

Значения констант диссоциации слабых органических кислот были обсуждены Диппи [(Dippy J. F. J., Chem. Rev., 25, 151 (1939)], Ингольдом (Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, М. ИЛ, 1959 г.) и Брауном, Мак-Даниэлем и Хефлигером (Brown H. C., McDaniel D. H., Häfliger O., Determination of Organic Structures by Physical Methods, Chap. 14, Academic Press Inc., New York, 1955).

Оценить возможную ошибку в приведенных величинах трудно, однако результаты определения констант диссоциации независимыми методами часто согласуются между собой в пределах 0,005 единицы  $pK_a$ .

1. Ives D. J. G., Sames K., J. chem. Soc., 513 (1943).
2. McCallum K. S., Emmons W. D. J. org. Chem., 21, 367 (1956).
3. Banks C. V., Zimmerman J., J. org. Chem., 21, 1439 (1956).
4. Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 1101 (1934).
5. Pedersen K. J., Acta chem. Scand., 6, 243 (1952).  
При 37° он получил  $pK = 2,420$  для  $\alpha$ -кетопропионовой кислоты и  $pK_1 = 2,450$  и  $pK_2 = 4,359$  для щавелевоуксусной кислоты.
6. Dippy J. F. J., Lewis R. H., J. chem. Soc., 1008 (1937).
7. German W. L., Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 1604 (1937).
8. Ives D. J. G., Linstead R. P., Riley H. L., J. chem. Soc., 561 (1933).
9. Saxton B., Waters G. W., J. Am. chem. Soc., 59, 1048 (1937).
10. Dippy J. F. J., J. chem. Soc., 1222 (1938).
11. Dippy J. F. J., Hughes S. R. C., Laxton J. W., J. chem. Soc., 4102 (1954).
12. Pedersen K. J., Acta chem. scand., 9, 1634 (1955).  
При 37° им получены значения  $pK_1 = 2,380$  и  $pK_2 = 4,758$  для оксималоновой кислоты.
13. Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 1756 (1936).
14. Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, 16, 529 (1933).  
При 20° он получил следующие значения для первой константы диссоциации метил-, этил-, *n*-пропил-, диметил- и диэтилмалоновой кислот:  $pK = 3,12, 2,94, 3,05, 3,20$  и  $2,29$  соответственно. Измерения производились также и в водно-метанольных смесях.
15. German W. L., Jeffery G. H., Vogel A. I., Phil. Mag., 22, 790 (1936).
16. Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 21 (1935).
17. Gane R., Ingold C. K., J. chem. Soc., 1594 (1928).  
При 20° ими получены следующие значения для первых констант диссоциации глутаровой, адипиновой, пимелиновой и пробковой кислот:  $pK = 4,337; 4,409; 4,478$  и  $4,513$  соответственно.

- 18 Спикман [Speakman J. C., J. chem. Soc., 855 (1940)] получил  $pK_1 = 4,39$  и  $4,43$ ,  $pK_2 = 5,50$  и  $5,42$  при  $20^\circ$  для глутаровой и адипиновой кислот соответственно; Шварценбах [Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, 16, 522 (1933)] получил  $pK_1 = 4,35$  и  $4,54$ ,  $pK_2 = 5,49$  и  $5,58$  при  $20^\circ$  для глутаровой и пробоковой кислот соответственно.
- 19 Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 446 (1939).
- 20 German W. L., Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 1624 (1935).
- 21 Dippy J. F. J., Lewis R. H., J. chem. Soc., 644 (1936).
- 22 Dippy J. F. J., Williams F. R., Lewis R. H., J. chem. Soc., 343 (1935) Сэкстон и Мейер [Saxton B., Meier H. F., J. Am. chem. Soc., 56, 1918 (1934)] нашли  $pK = 2,921$ ;  $3,821$  и  $3,982$  для *o*-, *m*- и *p*-хлорбензойных кислот соответственно
- 22a Robinson R. A., Ang K. P., неопубликованные результаты.
23. Dippy J. F. J., Lewis R. H., J. chem. Soc., 1426 (1937).
- 24 Bray L. G., Dippy J. F. J., Huges S. R. C., Laxton L. W., J. chem. Soc., 2405 (1957).
25. Sager E. E., Schooley M. R., Carr A. S., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., 35, 521 (1945).  
Авторы нашли  $pK_1 = 4,57$  и  $pK_2 = 9,46$  для *n*-оксибензойной кислоты и  $pK = 8,47$ ,  $8,50$ ,  $8,47$  и  $8,41$  для метилового, этилового, бутилового и бензилового эфиров соответственно.
26. Lumme P. O., Suomen Kem., 30b, 176 (1957).
- 27 Robinson R. A., Biggs A. I., Aust. J. Chem., 10, 128 (1957).  
Авторы нашли  $pK_1 = 2,45$ ,  $pK_2 = 4,85$  для *n*-аминобензойной кислоты и  $2,472$ ,  $2,508$ ,  $2,465$  и  $2,487$  для бутилового, этилового, метилового и пропилового эфиров соответственно.
- 28 Halban H. von, Brüll J., Helv. chim. Acta, 27, 1719 (1944).
29. Dippy J. F. J., Huges S. R. C., Laxton J. W., J. chem. Soc., 1470 (1954).
30. Baker J. W., Dippy J. F. J., Page J. F., J. chem. Soc., 1774 (1937).
31. Dippy J. F. J., Williams F. R., J. chem. Soc., 1888 (1934).
- 32 Bray L. G., Dippy J. F. J., Huges S. R. C., J. chem. Soc., 265 (1957).
33. Hamer W. J., Pinching G. D., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., 35, 539 (1945); Hamer W. J., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., 35, 381 (1945).
34. Ang K. P., J. phys. Chem., 62, 1109 (1958).
35. Thamer B. J., Voigt A. F., J. phys. Chem., 56, 225 (1952); для *m*-фталевой кислоты они нашли  $pK_1 = 3,62$  и  $pK_2 = 4,60$ .
36. Lumme P. P., Suomen Kem., 30b, 194 (1957).
37. Dippy J. F. J., Huges S. R. C., Laxton J. W., J. chem. Soc., 2995 (1956)
38. Davis M. M., Hetzer H. B., J. phys. Chem., 61, 123, 125 (1957).

39. Schubert W. M., Zahler R. E., Robins J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2293 (1955).
40. Dippy J. F. J., Williams F. R., J. chem. Soc., 161 (1934).
41. Jeffery G. H., Vogel A. I., J. chem. Soc., 166 (1934).
42. Hayes N. V., Branch G. E. K., J. Am. chem. Soc., **65**, 1555 (1943).
43. Banks W. H., Davies C. W., J. chem. Soc., 73 (1938).
44. Dippy J. F. J., Page J. F., J. chem. Soc., 357 (1938).
45. Pedersen K. J., K. danske vidensk. Selsk. **14**, N9 (1937); **15**, N3. Автор нашел для анилина  $pK = 4,780$  при  $14,8^\circ$  и  $4,428$  при  $34,9^\circ$ , для *o*-хлоранилина  $pK = 2,788$  при  $14,8^\circ$  и  $2,490$  при  $34,9^\circ$ .
46. Kilpatrick M., Arenberg C. A., J. Am. chem. Soc., **75**, 3812 (1953). Значение  $pK$  для *n*-хлоранилина, найденное этими авторами, меньше, чем приведенное в таблице среднее значение, взятое из работ [47, 48].
47. Bates R. G., Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta, **37**, 1069 (1954).
48. James J. C., Knox J. G., Trans. Faraday Soc., **46**, 254 (1950). Для *n*-толуидина они нашли  $pK = 5,11$ .
49. Bryson A., Trans. Faraday Soc., **45**, 257 (1949). Для *m*-нитроанилина он получил  $pK = 2,65$  при  $21^\circ$ .
50. Beale R. N., J. chem. Soc., 4494 (1954). Для *o*-, *m*- и *n*-толуидина автор нашел  $pK = 4,42$ ,  $4,73$  и  $5,08$  соответственно.
51. Vacarella A. L., Grunwald E., Marshall H. P., Purlee E. L., J. org. Chem., **20**, 747 (1955).
- 51a. Willi A. V., Helv. chim. Acta, **40**, 2019 (1957).
52. Robinson R. A., Kiang A. K., Trans. Faraday Soc., **52**, 327 (1956).
53. Biggs A. I., Trans. Faraday Soc., **52**, 35 (1956).
54. Robinson R. A., неопубликованные результаты.
55. Judson C. M., Kilpatrick M., J. Am. chem. Soc., **71**, 3110 (1949).
56. В работе [37] найдено  $pK = 7,229$ , а в работе [53] —  $pK = 7,210$ .
57. Robinson R. A., Biggs A. I., Trans. Faraday Soc., **51**, 901 (1955).
58. Robinson R. A., Kiang A. K., Trans. Faraday Soc., **51**, 1398 (1955).
59. Mattoo B. N., Trans. Faraday Soc., **53**, 760 (1957).
60. Mattoo B. N., Trans. Faraday Soc., **54**, 19 (1958).
61. Bale W. D., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **53**, 450 (1957); авторы приводят  $pK = 4,078$ .
62. Näsänen R., Markkanen R., Suomen Kem., **29b**, 119 (1956); Näsänen R., Suomen Kem., **30b**, 61 (1957).
63. Herington E. F. G., Kynaston W., Trans. Faraday Soc., **53**, 138 (1957).
64. Riccardi R., Franzosini P., Ann. chim. (Rome), **47**, 977 (1957); авторы нашли, что для ксиленолов значения  $pK$  при  $20^\circ$  примерно на  $0,04$  единицы выше, чем приведенные значения при  $25^\circ$ .
- 64a. Dyrssen D., Johansson E., Acta chem. Scand., **9**, 763 (1955).



- 64a Durssen D, Johansson N, Acta chem Scand, **9**, 763 (1955)
- 65 Biggs A. I, J. chem Soc, 2485 (1956).
66. Green R. W., Tong H K, J. Am chem. Soc., **78**, 4896 (1955).
67. Lumme P. O., Suomen Kem., **30b**, 168 (1957);  
Автор дает значения  $pK_1 = 1,03$ ,  $pK_2 = 5,397$  для пиколиновой кислоты  $pK_1 = 1,982$ .  $pK_2 = 4,817$  для никотиновой кислоты и  $pK_1 = 1,676$ ,  $pK_2 = 4,913$  для изоникотиновой кислоты
- 68 Willi A V., Helv chim Acta, **37**, 602 (1954).
69. Näsänen R., Lumme P. O., Mukula A L., Acta chem Scand, **5**, 1199 (1951) При  $20^\circ$   $pK_1 = 5,017$ .
- 70 Irving H, Rossotti H. S., Harris G., Analyst, **80**, 83 (1955).  
При  $14^\circ$  для 8-оксихинолина  $pK_1 = 5,00$ ,  $pK_2 = 9,85$
71. Nasänen R, Suomen Kem, **26b**, 69 (1953).
72. Nasänen R, Uusitalo E, Acta chem. Scand., **8**, 112 (1954).
73. Näsänen R, Uusitalo E., Suomen Kem., **28b**, 17 (1955).
74. Uusitalo E., Ann. Acad. Scient. Fennicae, **AII**, 87 (1957).
- 75 Näsänen P., Uusitalo E. Suomen Kem., **29b**, 11 (1956).  
Авторы нашли  $pK = 5,079$  при  $0^\circ$  и  $pK = 4,641$  при  $50^\circ$ .

Таблица 6

Константы диссоциации слабых кислот в смешанных растворителях вода + X

$$pK_a = -\lg K_a = A_1/T - A_2 + A_3T$$

|                          | % X               | $pK$<br>при 25° | $A_1$   | $A_2$   | $A_3$     | Ссылка<br>на литературу |   |
|--------------------------|-------------------|-----------------|---------|---------|-----------|-------------------------|---|
| Уксусная кислота         | X — диоксан       |                 |         |         |           |                         |   |
|                          | 20                | 5,292           | 1423,45 | 4,2934  | 0,016136  | 1                       |   |
|                          | 45                | 6,307           | 1568,31 | 4,5387  | 0,018736  | 1                       |   |
|                          | 70                | 8,321           | 1549,12 | 2,5194  | 0,018933  | 1                       |   |
|                          | 82                | 10,509          | 4168,33 | 19,238  | 0,052857  | 2, 3                    |   |
|                          | X — метанол       |                 |         |         |           |                         |   |
|                          | 10                | 4,904           | 1417,19 | 4,5806  | 0,015874  | 4                       |   |
|                          | 20                | 5,078           | 1572,21 | 5,3447  | 0,017279  | 4                       |   |
|                          | X — глицерин      |                 |         |         |           |                         |   |
|                          | 50                | 5,271           | 1321,43 | 3,4148  | 0,014268  | 5                       |   |
| $\beta$ -Аланин, $K_1$   | X — изопропанол   |                 |         |         |           |                         |   |
|                          | 5                 | 3,599           | 1594,69 | 6,1904  | 0,014887  | 6                       |   |
|                          | 10                | 3,642           | 1753,58 | 7,1209  | 0,016375  | 6                       |   |
|                          | 20                | 3,723           | 2351,54 | 10,9051 | 0,022608  | 6                       |   |
|                          | X — метанол       |                 |         |         |           |                         |   |
| Аммиак                   | 60                | 8,591           | 2326,0  | -2,2600 | -0,004928 | 7                       |   |
|                          | Бензойная кислота | 10              | 4,387   | 1600,1  | 6,2358    | 0,01763                 | 8 |
|                          |                   | 20              | 4,721   | 1503,0  | 5,3008    | 0,01671                 | 8 |
| $n$ -Масляная кислота    | X — изопропанол   |                 |         |         |           |                         |   |
|                          | 5                 | 4,946           | 1048,52 | 2,6719  | 0,013753  | 9                       |   |
|                          | 10                | 5,052           | 1217,52 | 3,6903  | 0,015625  | 9                       |   |
|                          | 20                | 5,341           | 1459,37 | 5,0187  | 0,018325  | 9                       |   |
|                          | X — диоксан       |                 |         |         |           |                         |   |
| Муравьиная кислота       | 20                | 4,180           | 1339,04 | 5,0628  | 0,015938  | 10                      |   |
|                          | 45                | 5,292           | 1333,79 | 4,6393  | 0,017634  | 10                      |   |
|                          | 70                | 7,016           | 1181,65 | 1,9920  | 0,016922  | 10                      |   |
|                          | 82                | 9,141           | 3360,38 | 15,952  | 0,046343  | 2, 10                   |   |
| Глицин, $K_1$            | 20                | 2,629           | 1368,94 | 5,6875  | 0,012493  | 11                      |   |
|                          | 45                | 3,105           | 1273,49 | 4,7113  | 0,011887  | 11                      |   |
|                          | 70                | 3,965           | 1187,30 | 3,3894  | 0,011322  | 11                      |   |
|                          | 20                | 9,907           | 3076,89 | 2,9308  | 0,008441  | 11                      |   |
| Глицин, $K_2$            | 45                | 10,237          | 3276,18 | 4,5232  | 0,012645  | 11                      |   |
|                          | 70                | 11,280          | 3482,20 | 5,557   | 0,017298  | 11                      |   |
|                          | X — метанол       |                 |         |         |           |                         |   |
| Метиламин                | 60                | 9,712           | 3129,4  | 1,8590  | 0,003067  | 7                       |   |
|                          | X — диоксан       |                 |         |         |           |                         |   |
| Фосфорная кислота, $K_2$ | 10                | 7,365           | 2336,12 | 7,4808  | 0,023514  | 12                      |   |
|                          | 20                | 7,600           | 2192,68 | 6,2536  | 0,021800  | 12                      |   |

Продолжение табл. 6

|                     | % X             | $pK$<br>при 25° | $A_1$   | $A_2$  | $A$      | Ссылка<br>на литературу |
|---------------------|-----------------|-----------------|---------|--------|----------|-------------------------|
| Пропионовая кислота | Х-диоксан       |                 |         |        |          |                         |
|                     | 20              | 5,466           | 1356,57 | 3,6704 | 0,015384 | 13                      |
|                     | 45              | 6,553           | 1480,12 | 3,5287 | 0,017163 | 13                      |
|                     | 70              | 8,612           | 1508,10 | 1,6539 | 0,017466 | 13                      |
|                     | 82              | 10,752          | 3748,69 | 15,935 | 0,047314 | 2, 14                   |
|                     | Х — метанол     |                 |         |        |          |                         |
|                     | 10              | 5,042           | 1753,20 | 7,039  | 0,02080  | 14                      |
|                     | 20              | 5,238           | 1113,72 | 2,853  | 0,01462  | 14                      |
|                     | Х — этанол      |                 |         |        |          |                         |
|                     | 10              | 5,046           | 421,94  | —2,325 | 0,00438  | 14                      |
|                     | 20              | 5,107           | 1932,86 | 7,674  | 0,02111  | 14                      |
|                     | Х — изопропанол |                 |         |        |          |                         |
|                     | 5               | 4,978           | 1191,09 | 3,1909 | 0,013995 | 15                      |
|                     | 10              | 5,086           | 1403,86 | 4,5143 | 0,016406 | 15                      |
|                     | 20              | 5,332           | 1771,13 | 6,7087 | 0,020457 | 15                      |

- Harned H. S., Kazanjian G. L., J. Am. chem. Soc., 58, 1912 (1936).
- Danyluk S. S., Taniguchi H., Janz G. J., J. phys. Chem., 61, 1679 (1957).
- Harned H. S., Fallon L. D., J. Am. chem. Soc., 61, 2377 (1939); Harned H. S., J. phys. Chem., 43, 275 (1939).
- Harned H. S., Embree N. D., J. Am. chem. Soc., 57, 1669 (1935).
- Harned H. S., Nestler F. H. M., J. Am. chem. Soc., 68, 966 (1946).
- May M., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., 73, 406 (1951).
- Everett D. H., Wynne-Jones W. F. K., Trans. Faraday Soc., 48, 531 (1952).
- Parton H. N., Rogers J., Trans. Faraday Soc., 38, 238 (1942).
- Felsing W. A., May M., J. Am. chem. Soc., 70, 2904 (1948).
- Harned H. S., Done R. S., J. Am. chem. Soc., 63, 2579 (1941).
- Harned H. S., Birdsall C. M., J. Am. chem. Soc., 65, 54, 1117 (1943). Вторые константы диссоциации даны в этой работе в форме щелочных констант диссоциации. Мы приводим их в виде кислотных констант диссоциации  $K_2$ . Пересчет сделан на основе констант диссоциации воды в водно-диоксидных смесях, определенных Харнедом и Фаллоном [Harned H. S., Fallon L. D., J. Am. chem. Soc., 61, 2374 (1939)].
- Ender F., Teltshik W., Schäfer K., Z. Elektrochem., 61, 775 (1957).
- Harned H. S., Dedell T. R., J. Am. chem. Soc., 63, 3308 (1941).
- Patterson A., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., 64, 1480 (1942).
- Moore R. L., Felsing W. A., J. Am. chem. Soc., 69, 2420 (1947).

Значения  $pK_a$  некоторых кислот в смешанных растворителях при 25°

| Вес. % метанола<br>Об % метанола | 16,47<br>20 | 34,47<br>40 | 54,20<br>60 | 75,94<br>80 | 93,74<br>95 | Ссылка<br>на литературу |       |       |                         |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------|-------|-------|-------------------------|
| Муравьиная кислота               | 3,906       | 4,133       | 4,553       | 5,214       | 6,448       | 1                       |       |       |                         |
| Уксусная кислота                 | 4,998       | 5,308       | 5,764       | 6,432       | 7,764       | 1                       |       |       |                         |
| Пропионовая кислота              | 5,137       | 5,546       | 6,009       | 6,745       | —           | 1                       |       |       |                         |
| Масляная кислота                 | 5,110       | 5,571       | 6,037       | 6,748       | —           | 1                       |       |       |                         |
| Бензойная кислота                | 4,501       | 4,941       | 5,492       | 6,218       | 7,379       | 1                       |       |       |                         |
| Ион анилина                      | 4,450       | 4,296       | 4,124       | 4,000       | 4,519       | 1                       |       |       |                         |
| Ион N-метиланилина               | 4,685       | 4,450       | 4,133       | 3,832       | 4,055       | 1                       |       |       |                         |
| Ион N, N-диметиланилина          | 4,951       | 4,700       | 4,262       | 3,753       | 3,859       | 1                       |       |       |                         |
| Содержание метанола, %           | 10          | 20          | 40          | 60          | 80          | 90                      | 95    | 100   | Ссылка на<br>литературу |
| Уксусная кислота                 | 4,907       | 5,068       | 5,450       | 5,899       | 6,633       | 7,306                   | 7,992 | 9,524 | 2                       |
| Щавелевая кислота, $K_1$         | 1,514       | 1,647       | —           | —           | —           | —                       | —     | —     | 3                       |
| Щавелевая кислота, $K_2$         | 4,538       | 4,808       | —           | —           | —           | —                       | —     | —     | 3                       |
| Содержание этанола, %            | 20          |             |             |             |             |                         |       |       |                         |
| Хлоруксусная кислота             | 3,188       |             |             |             |             |                         |       |       | 4                       |
| 2, 4-Динитрофенол                | 4,083       |             |             |             |             |                         |       |       | 4                       |
| Пропионовая кислота              | 5,291       |             |             |             |             |                         |       |       | 4                       |

| Содержание диоксана. %  | 20    | 30    | 40    | 45    | 50   | 60   | 70   | 82   | Ссылка на литературу |
|---|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|----------------------|
| Ион анилина   | 4,45  | —     | —     | 4,02  | —    | —    | 3,60 | 3,43 | 5                    |
| Ион <i>p</i> -хлоранилина   | 3,66  | —     | —     | 3,09  | —    | —    | 2,70 | 2,57 | 5                    |
| Ион <i>m</i> -нитроанилина  | 2,09  | 1,84  | 1,61  | 1,45  | 1,40 | 1,15 | 1,05 | 1,04 | 5                    |
| Бензойная кислота   | 4,869 | 5,282 | 5,794 | —     | 6,38 | —    | —    | —    | 6                    |
| $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 H^+$  | 4,853 | —     | —     | 4,194 | —    | —    | —    | —    | 7                    |
| <i>m</i> -Cl · $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 H^+$   | 3,333 | —     | —     | 2,487 | —    | —    | —    | —    | 7                    |
| <i>p</i> -Cl · $C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 H^+$   | 3,925 | —     | —     | 3,140 | —    | —    | —    | —    | 7                    |
| <i>p</i> -Br $C_6H_4N(CH_3)_2 H^+$  | 3,760 | —     | —     | —     | —    | —    | —    | —    | 7                    |
| <i>m</i> -NO <sub>2</sub> $C_6H_4N(CH_3)_2 H^+$   | 2,057 | —     | —     | 1,220 | —    | —    | —    | —    | 7                    |
| <i>n</i> -CH <sub>3</sub> $C_6H_4N(CH_3)_2 H^+$   | —     | —     | —     | 4,697 | —    | —    | —    | —    | 7                    |
| <i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>                                | 5,567 | —     | —     | 5,177 | —    | —    | —    | —    | 7                    |
| <i>n</i> -H <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sup>+</sup> | 5,965 | —     | —     | —     | —    | —    | —    | —    | 7                    |
| Ион <i>p</i> -толуидиния  | 4,93  | —     | —     | 4,55  | —    | —    | 4,18 | 4,07 | 5                    |

Уксусная кислота в 100%-ном формамиде: 6,81 [8].

Данные, приведенные со ссылкой на работу [7], получены при 20°.

Состав смешанных растворителей выражен в весовых процентах. Для оснований приведены кислотные константы диссоциации; они даны в шкале моляльностей; пересчет к шкале молярностей можно осуществить по формуле  $pK_c = pK_m - \lg d_0$ .

1. Barcarella A L, Grunwald E, Marshall H P., Purlee E L, J. org Chem, **20**, 747 (1955)
2. Shedlovsky T., Kay R L, J. phys Chem., **60**, 151 (1956).
3. Parton H N, Nicholson A. J. C., Trans Faraday Soc, **35**, 546 (1939)
4. Bale W D, Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **53**, 450 (1957). Значение, полученное этими авторами для пропионовой кислоты, выше, чем найденное Паттерсоном и Фельсингом [Patterson A., Felsing W. A., J. Am. chem Soc., **64**, 1480 (1942)]
5. James J. C., Knox J. G., Trans. Faraday Soc., **46**, 254 (1950).
6. Dunsmore H S., Speakman J. C., Trans Faraday Soc., **50**, 236 (1954)
7. Willi A V., Helv chim Acta, **40**, 2019 (1957).
8. Mandel M., Decroly P., Nature, **182**, 794 (1958).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 12.2

*Константы диссоциации воды [1]*

| Температура, °C | $-\lg K_w$          | Температура, °C | $-\lg K_w$          |
|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| 0               | 14,943 <sub>5</sub> | 35              | 13,680 <sub>1</sub> |
| 5               | 14,733 <sub>8</sub> | 40              | 13,534 <sub>8</sub> |
| 10              | 14,534 <sub>9</sub> | 45              | 13,396 <sub>0</sub> |
| 15              | 14,346 <sub>3</sub> | 50              | 13,261 <sub>7</sub> |
| 20              | 14,166 <sub>6</sub> | 55              | 13,136 <sub>9</sub> |
| 25              | 13,996 <sub>5</sub> | 60              | 13,017 <sub>1</sub> |
| 30              | 13,833 <sub>0</sub> |                 |                     |

1. Harned H. S., Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **36**, 973 (1940).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 12.3

Таблица 1

 $pH_s$  некоторых стандартных растворов

| Температура,<br>°C      | 0,05 м<br>тетраок-<br>салаат<br>калия | Кислый<br>тарtrat<br>калия (на-<br>сыщенный<br>при 25°) | 0,01 м<br>кислый<br>тарtrat<br>калия | 0,05 м<br>кислый<br>фталат<br>калия | 0,025 м<br>$K_2HPO_4 +$<br>$+0,025$ м<br>$NaH_2PO_4$ | 0,01 м<br>бура | $Ca(OH)_2$<br>(насы-<br>щенный<br>при 25°) |
|-------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------------|--|----------------|--|
| 0                       | 1,671                                 | —   | 3,710                                | 4,012                               | 6,983  | 9,463          | 13,428                                     |
| 5                       | 1,671                                 | —   | 3,690                                | 4,005                               | 6,950  | 9,389          | 13,208                                     |
| 10                      | 1,669                                 | —   | 3,671                                | 4,001                               | 6,922  | 9,328          | 13,004                                     |
| 15                      | 1,674                                 | —   | 3,655                                | 4,000                               | 6,896  | 9,273          | 12,809                                     |
| 20                      | 1,676                                 | —   | 3,647                                | 4,001                               | 6,878  | 9,223          | 12,629                                     |
| 25                      | 1,681                                 | 3,555   | 3,637                                | 4,005                               | 6,860  | 9,177          | 12,454                                     |
| 30                      | 1,685                                 | 3,547   | 3,633                                | 4,011                               | 6,849  | 9,135          | 12,296                                     |
| 35                      | 1,693                                 | 3,545   | 3,629                                | 4,019                               | 6,842  | 9,100          | 12,135                                     |
| 40                      | 1,697                                 | 3,543   | 3,630                                | 4,030                               | 6,837  | 9,066          | 11,985                                     |
| 45                      | 1,704                                 | 3,545   | 3,634                                | 4,043                               | 6,834  | 9,037          | 11,841                                     |
| 50                      | 1,712                                 | 3,549   | 3,640                                | 4,059                               | 6,833  | 9,012          | 11,704                                     |
| 55                      | 1,719                                 | 3,556   | 3,646                                | 4,077                               | 6,836  | 8,987          | 11,575                                     |
| 60                      | 1,726                                 | 3,565   | 3,654                                | 4,097                               | 6,840  | 8,961          | 11,454                                     |
| 70                      | 1,74                                  | 3,58  | —                                    | 4,12                                | 6,85   | 8,93           | —  |
| 80                      | 1,77                                  | 3,61  | —                                    | 4,16                                | 6,86   | 8,89           | —  |
| 90                      | 1,80                                  | 3,65  | —                                    | 4,20                                | 6,88   | 8,85           | —  |
| 95                      | 1,81                                  | 3,68  | —                                    | 4,23                                | 6,89   | 8,83           | —  |
| Ссылка на<br>литературу | 1, 2                                  | 2, 3  | 3                                    | 2, 4                                | 2, 5   | 2, 6           | 7  |

Приведенные значения  $pH_s$  надежны до второго десятичного знака, третий зависит от допущений относительно коэффициента активности иона хлора.

1. Bower V. E., Bates R. G., Smith E. R., J. Res. nat. Bur. Stand., 51, 189 (1953).
2. Bower V. E., Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., 59, 261 (1957).
3. Bates R. G., Bower V. E., Miller R. G., Smith E. R., J. Res. nat. Bur. Stand., 47, 433 (1951).
4. Hamer W. J., Pinching G. D., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., 36, 47 (1946).
5. Bates R. G., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., 34, 373 (1945); Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., 39, 411 (1947).
6. Manov G. G., DeLollis N. J., Lindvall P. W., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., 36, 543 (1946).
7. Bates R. G., Bower V. E., Smith E. R., J. Res. nat. Bur. Stand., 56, 305 (1956).

Таблица 2

## Значения pH некоторых растворов при 25°

| Раствор <sup>a</sup>   | pH     | Ссылка на литературу |
|--|--------|----------------------|
| 0,1 м HCl  | 1,092  | 1                    |
| 0,01 м HCl + 0,09 м KCl  | 2,102  | 1                    |
| 0,01 м аминосульфоновая кислота                                    | 2,083  | 1                    |
| 0,05 м лимонная кислота  | 2,238  | 1                    |
| 0,01 м лимонная кислота  | 2,624  | 1                    |
| 0,1 м KH <sub>2</sub> Cit  | 3,717  | 1                    |
| 0,02 м KH <sub>2</sub> Cit   | 3,836  | 1                    |
| 0,01 м HF <sup>-</sup> + 0,01247 м KF <sup>-</sup> + 0,01079 м KCl | 3,800  | 2                    |
| 0,02 м H <sub>2</sub> Suc + 0,01 м NaHSuc + 0,02 м NaCl            | 3,823  | 3                    |
| 0,01 м HAc + 0,01 м NaAc   | 4,718  | 1                    |
| 0,01 м H <sub>2</sub> Mal + 0,01 м NaHMal + 0,01 м NaCl            | 5,444  | 4                    |
| 0,01 м NaHSuc + 0,01 м Na <sub>2</sub> Suc                         | 5,474  | 1                    |
| 0,01 м HB + 0,009554 м NaB + 0,01592 м NaCl                        | 7,903  | 5                    |
| 0,01 м NaHCO <sub>3</sub> + 0,01 м Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 10,112 | 1                    |
| 0,01 м Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                             | 11,006 | 1                    |
| 0,01 м Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                             | 11,719 | 1                    |
| 0,01 м NaOH  | 11,939 | 1                    |
| 0,05 м NaOH  | 12,619 | 1                    |

<sup>a</sup> Cit — цитрат; F<sup>-</sup> — формат; Suc — сукцинат; Ac — ацетат; Mal — малонат; B — диэтилбарбитурат.

1. Bates R. G., Pinching G. D., Smith E. R., J. Res. nat. Bur. Stand., 45, 418 (1950).  
В работе имеются также данные при 0, 10 и 38°.
2. Рассчитано по данным Harned H. S., Embree N. D., J. Am. chem. Soc., 56, 1042 (1934).
3. Приведенные значения рассчитаны по данным Пинчинга и Бэйтса [Pinching G. D., Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand., 45, 322, 444 (1950)].
4. Hamer W. J., Burton J. O., Acree S. F., J. Res. nat. Bur. Stand., 24, 269 (1940).
5. Рассчитано по данным: Manov G. G., Schuette K. E., Kirk F. S., J. Res. nat. Bur. Stand., 48, 84 (1952).



Таблица 3

Растворы, в которых величина  $y = -\lg \gamma_{H^+} m_{H^+}$  имеет округленные значения при 25°

| A    |      | B    |      | C     |      | D     |      | E     |      |
|------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| y    | x    | y    | x    | y     | x    | y     | x    | y     | x    |
| 1,00 | 67,0 | 2,20 | 49,5 | 4,10  | 1,3  | 5,80  | 3,6  | 7,00  | 46,6 |
| 1,10 | 52,8 | 2,30 | 45,8 | 4,20  | 3,0  | 5,90  | 4,6  | 7,10  | 45,7 |
| 1,20 | 42,5 | 2,40 | 42,2 | 4,30  | 4,7  | 6,00  | 5,6  | 7,20  | 44,7 |
| 1,30 | 33,6 | 2,50 | 38,8 | 4,40  | 6,6  | 6,10  | 6,8  | 7,30  | 43,4 |
| 1,40 | 26,6 | 2,60 | 35,4 | 4,50  | 8,7  | 6,20  | 8,1  | 7,40  | 42,0 |
| 1,50 | 20,7 | 2,70 | 32,1 | 4,60  | 11,1 | 6,30  | 9,7  | 7,50  | 40,3 |
| 1,60 | 16,2 | 2,80 | 28,9 | 4,70  | 13,6 | 6,40  | 11,6 | 7,60  | 38,5 |
| 1,70 | 13,0 | 2,90 | 25,7 | 4,80  | 16,5 | 6,50  | 13,9 | 7,70  | 36,6 |
| 1,80 | 10,2 | 3,00 | 22,3 | 4,90  | 19,4 | 6,60  | 16,4 | 7,80  | 34,5 |
| 1,90 | 8,1  | 3,10 | 18,8 | 5,00  | 22,6 | 6,70  | 19,3 | 7,90  | 32,0 |
| 2,00 | 6,5  | 3,20 | 15,7 | 5,10  | 25,5 | 6,80  | 22,4 | 8,00  | 29,2 |
| 2,10 | 5,1  | 3,30 | 12,9 | 5,20  | 28,8 | 6,90  | 25,9 | 8,10  | 26,2 |
| 2,20 | 3,9  | 3,40 | 10,4 | 5,30  | 31,6 | 7,00  | 29,1 | 8,20  | 22,9 |
|      |      | 3,50 | 8,2  | 5,40  | 34,1 | 7,10  | 32,1 | 8,30  | 19,9 |
|      |      | 3,60 | 6,3  | 5,50  | 36,6 | 7,20  | 34,7 | 8,40  | 17,2 |
|      |      | 3,70 | 4,5  | 5,60  | 38,8 | 7,30  | 37,0 | 8,50  | 14,7 |
|      |      | 3,80 | 2,9  | 5,70  | 40,6 | 7,40  | 39,1 | 8,60  | 12,4 |
|      |      | 3,90 | 1,4  | 5,80  | 42,3 | 7,50  | 40,9 | 8,70  | 10,3 |
|      |      | 4,00 | 0,1  | 5,90  | 43,7 | 7,60  | 42,4 | 8,80  | 8,5  |
|      |      |      |      |       |      | 7,70  | 43,5 | 8,90  | 7,0  |
|      |      |      |      |       |      | 7,80  | 44,5 | 9,00  | 5,7  |
|      |      |      |      |       |      | 7,90  | 45,3 |       |      |
|      |      |      |      |       |      | 8,00  | 46,1 |       |      |
| F    |      | G    |      | H     |      | I     |      | J     |      |
| y    | x    | y    | x    | y     | x    | y     | x    | y     | x    |
| 8,00 | 20,5 | 9,20 | 0,9  | 9,60  | 5,0  | 10,90 | 3,3  | 12,00 | 6,0  |
| 8,10 | 19,7 | 9,30 | 3,6  | 9,70  | 6,2  | 11,00 | 4,1  | 12,10 | 8,0  |
| 8,20 | 18,8 | 9,40 | 6,2  | 9,80  | 7,6  | 11,10 | 5,1  | 12,20 | 10,2 |
| 8,30 | 17,7 | 9,50 | 8,8  | 9,90  | 9,1  | 11,20 | 6,3  | 12,30 | 12,8 |
| 8,40 | 16,6 | 9,60 | 11,1 | 10,00 | 10,7 | 11,30 | 7,6  | 12,40 | 16,2 |
| 8,50 | 15,2 | 9,70 | 13,1 | 10,10 | 12,2 | 11,40 | 9,1  | 12,50 | 20,4 |
| 8,60 | 13,5 | 9,80 | 15,0 | 10,20 | 13,8 | 11,50 | 11,1 | 12,60 | 25,6 |
| 8,70 | 11,6 | 9,90 | 16,7 | 10,30 | 15,2 | 11,60 | 13,5 | 12,70 | 32,2 |

Продолжение табл. 3

| F    |     | G     |       | H     |      | I     |      | J     |      |
|------|-----|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|
| у    | х   | у     | х     | у     | х    | у     | х    | у     | х    |
| 8,80 | 9,4 | 10,00 | 18,3  | 10,40 | 16,5 | 11,70 | 16,2 | 12,80 | 41,2 |
| 8,90 | 7,1 | 10,10 | 19,5  | 10,50 | 17,8 | 11,80 | 19,4 | 12,90 | 53,0 |
| 9,00 | 4,6 | 10,20 | 20,5  | 10,60 | 19,1 | 11,90 | 23,0 | 13,00 | 66,0 |
| 9,10 | 2,0 | 10,30 | 21,3  | 10,70 | 20,2 | 12,00 | 26,9 |       |      |
|      |     | 10,40 | 22,1  | 10,80 | 21,2 |       |      |       |      |
|      |     | 10,50 | 22,7  | 10,90 | 22,0 |       |      |       |      |
|      |     | 10,60 | 23,3  | 11,00 | 22,7 |       |      |       |      |
|      |     | 10,70 | 23,8  |       |      |       |      |       |      |
|      |     | 10,80 | 24,25 |       |      |       |      |       |      |

Буферные растворы готовили смешиванием двух растворов с последующим разбавлением до 100 мл. Состав смешиваемых растворов:

A 25 мл 0,2 м KCl + x мл 0,2 м HCl

B 50 мл 0,1 м кислый фталат калия + x мл 0,1 м HCl

C 50 мл 0,1 м кислый фталат калия + x мл 0,1 м NaOH

D 50 мл 0,1 м  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + x мл 0,1 м NaOH

E 50 мл 0,1 м три (оксиметил) аминметан + x мл 0,1 м HCl

F 50 мл 0,025 м бура + x м 0,1 м HCl

G 50 мл 0,025 м бура + x мл 0,1 м NaOH

H 50 мл 0,05 м  $\text{NaHCO}_3$  + x мл 0,1 м NaOH

I 50 мл 0,05 м  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + x мл 0,1 м NaOH

J 25 мл 0,2 м KCl + x мл 0,2 м NaOH

Первые 4 смеси — Bower V. E., Bates R. G., J. Res. nat. Bur. Stand; 55, 197 (1955).

Остальные смеси — Bates R. G., Bower V. E., Anal. Chem., 28, 1322 (1956).

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 14.1

Значения определенного интеграла  $Q(b)$  в уравнении (14.2)

$$Q(b) = \int_{\frac{1}{2}}^b x^{-4} e^x dx$$

| b   | Q(b)   | b  | Q(b)  | b  | lg Q(b) |
|-----|--------|----|-------|----|---------|
| 2,0 | 0      | 5  | 0,771 | 15 | 1,97    |
| 2,1 | 0,0440 | 6  | 1,041 | 17 | 2,59    |
| 2,2 | 0,0843 | 7  | 1,42  | 20 | 3,59    |
| 2,4 | 0,156  | 8  | 2,00  | 25 | 5,35    |
| 2,6 | 0,218  | 9  | 2,95  | 30 | 7,19    |
| 2,8 | 0,274  | 10 | 4,63  | 40 | 11,01   |
| 3,0 | 0,326  | 12 | 13,41 | 50 | 14,96   |
| 3,5 | 0,442  | 14 | 47,0  | 60 | 18,98   |
| 4,0 | 0,550  | 15 | 93,0  | 70 | 23,05   |

ПРИЛОЖЕНИЕ 14.2

Предельная эквивалентная электропроводность и константы диссоциации некоторых солей в органических растворителях при 25°. Шкала молярностей [1]

| Соль <sup>a</sup>  | Нитробензол      |                | Ацетон           |                | Пиридин          |                | Дихлорэтан       |                | Дихлорэтилен     |                |
|--|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
|  | $\Delta^{\circ}$ | $K \cdot 10^4$ | $\Delta^{\circ}$ | $K \cdot 10^4$ | $\Delta^{\circ}$ | $K \cdot 10^4$ | $\Delta^{\circ}$ | $K \cdot 10^4$ | $\Delta^{\circ}$ | $K \cdot 10^4$ |
| LiPI   | —                | 0,0006         | 158,1            | 10,3           | 58,6             | 0,83           | —                | —              | —                | —              |
| NaPI   | 32,30            | 0,28           | 163,7            | 13,5           | 60,5             | 0,43           | —                | —              | —                | —              |
| KPI  | 33,81            | 6,86           | 165,9            | 34,3           | 65,7             | 1,0            | —                | —              | —                | —              |
| NH <sub>4</sub> PI   | 34,4             | 1,46           | 180,2            | 11,1           | 80,5             | 2,8            | —                | —              | —                | —              |
| NaJ  | —                | —              | —                | —              | 75,2             | 3,7            | —                | —              | —                | —              |
| KJ   | —                | —              | 192,8            | 80,2           | 80,4             | 2,1            | —                | —              | —                | —              |
| NH <sub>4</sub> J  | —                | —              | —                | —              | 95,2             | 2,4            | —                | —              | —                | —              |
| AgNO <sub>3</sub>  | —                | —              | —                | —              | 86,9             | 9,3            | —                | —              | —                | —              |
| AgClO <sub>4</sub>   | —                | —              | —                | —              | 81,9             | 19,1           | —                | —              | —                | —              |
| AgPI   | —                | —              | —                | —              | 68,0             | 30,6           | —                | —              | —                | —              |
| KCNS   | —                | —              | 201,6            | 38,3           | —                | —              | —                | —              | —                | —              |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NPI  | 33,3             | 400            | 183,1            | 112            | 76,7             | 6,7            | 73,8             | 0,32           | —                | —              |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NPI  | 32,4             | 1400           | 176,5            | 175            | —                | —              | 69,4             | 1,59           | 116,6            | 0,348          |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCI  | 38,5             | 125            | —                | —              | —                | —              | 77,4             | 0,510          | —                | —              |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr  | —                | —              | —                | —              | —                | —              | 72,1             | 0,697          | —                | —              |
| (n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NPI  | 29,5             | —              | —                | —              | —                | —              | 62,7             | 1,94           | 103,7            | 0,397          |
| (n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NJ   | —                | —              | 190,6            | 49,8           | —                | —              | —                | —              | —                | —              |
| (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NPI  | 27,9             | —              | 152,4            | 223            | 57,7             | 12,8           | 57,4             | 2,28           | 96,9             | 0,454          |
| (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCIO <sub>4</sub>  | —                | —              | 182,4            | 95,8           | —                | —              | 66,2             | 1,53           | —                | —              |
| (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NNO <sub>3</sub>   | 34,5             | 250            | 187,2            | 54,6           | 76,6             | 3,7            | 66,3             | 1,18           | —                | —              |
| (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NCI  | —                | —              | 172,3            | 22,8           | —                | —              | —                | —              | —                | —              |
| (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr  | 33,5             | 162            | 183,0            | 32,9           | 75,3             | 2,5            | —                | —              | —                | —              |
| (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NJ   | —                | —              | 179,4            | 64,8           | 73,1             | 4,1            | —                | —              | —                | —              |
| (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NAc  | 35,5             | 67             | —                | —              | 76               | 1,7            | 53,5             | 1,34           | —                | —              |
| (n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> NPI   | 26,8             | —              | —                | —              | —                | —              | 54,5             | 2,38           | 90,4             | 0,494          |
| (n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> NBr   | —                | —              | 174,4            | 42,5           | —                | —              | —                | —              | —                | —              |
| (n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> N }<br>(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> BF } | 23,4             | —              | 134,2            | 197            | 48,0             | 13,2           | 52,4             | 2,03           | —                | —              |

<sup>a</sup> PI — пикрат; Ac — ацетат.

1. Kraus C. A. et al., J. Am. chem. Soc., 69, 451, 454, 814, 1016, 1731, 2472, 2481 (1947); 70, 706, 1709 (1948); 73, 2459, 3293 (1951); Healey F. H., Martell A. E., J. Am. chem. Soc., 73, 3296 (1951).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 14.3

*Теория Фуоса образования ионных пар*

Вывод уравнения Фуоса в общих чертах может быть сделан следующим образом.

Катионы электролита рассматриваются как заряженные шары радиуса  $a$ , а анионы — как точечные заряды. Считают, что ионную пару образуют только те анионы, которые находятся на поверхности или внутри сферы объема  $v = \frac{4}{3} \pi a^3$ . По уравнению (4.13) потенциальная энергия такой пары

$$u = -\frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon a (1 + \gamma a)}.$$

Заметим, что

$$\exp(-u/kT) = f_{\pm}^2 e^b,$$

где  $b = \frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k T a}$ , а  $f_{\pm}$  — рациональный коэффициент активности свободных ионов.

Пусть раствор содержит  $n_B$  катионов в единице объема, из которых  $n_{B+}$  свободны,  $n_{B^0}$  образуют ионные пары. Если электролит симметричный, то в растворе должно быть аналогичное распределение  $n_{B-}$  свободных ионов и  $n_{B^0}$  ионных пар из числа  $n_B$  анионов в единице объема. При добавлении  $\delta n_B$  ионов каждого вида вероятность того, что данный анион останется свободным, пропорциональна  $(1 - n_{B^0} v)$ , а вероятность того, что он образует ионную пару, пропорциональна  $n_{B^0} v \exp(-u/kT)$ , а не просто  $n_{B^0} v$ . Но для сохранения электронейтральности ионные пары должны образовать равное число добавленных катионов. Следовательно,

$$\frac{\delta n_{B^0}}{\delta n_{B-}} = \frac{2n_{B^0} v \exp(-u/kT)}{1 - n_{B^0} v}.$$

Для разбавленных растворов

$$(1 - n_{B^0} v) \approx 1 \quad \text{и} \quad f_{\pm} \approx \gamma_{\pm}$$

и интегрирование дает

$$n_{B^0} = n_{B^+}^2 v \gamma_{\pm}^2 e^b.$$

Отсюда, вводя обычную шкалу молярностей для концентрации, получаем

$$\frac{1}{K} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 \gamma_{\pm}^2 c} = \frac{4\pi N a^3 e^b}{3000}.$$

Фуос нашел, что это уравнение удовлетворительно описывает опытные данные для нитрата тетраизоамиламмония в смесях диоксиана с водой. Данные для феррицианида лантана, упоминавшиеся в гл. 14, также могут

быть выражены этим уравнением с точностью  $\pm 0,04$  единицы  $\rho K$  при  $a = 7,75 \text{ \AA}$ .

Однако уравнение приводит к неожиданной зависимости константы диссоциации  $K$  от параметра  $a$ : дифференцирование по  $a$  при постоянном  $\varepsilon T$  (т. е. для данной среды при данной температуре) показывает, что  $K$  (шкала молярностей) имеет максимум, определяемый из

$$\lg K_{\text{макс}} = -3 \lg L - 21,274$$

при  $a = L/3$ , где  $L = |z_1 z_2| e^2 / \varepsilon k T$ . (Характеристическая длина  $L$  равна удвоенному критическому расстоянию теории Бьеррума.)

Для 1-1-электролита в воде при  $25^\circ$  это максимальное значение  $K_{\text{макс}}$  равно  $1,46 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и имеет место при  $a = 2,38 \text{ \AA}$ .

Увеличение размера ионов свыше этой величины ведет к уменьшению рассчитанных величин  $K$ , что противоречит опыту: как известно, образование ионных пар быстро уменьшается с увеличением размера ионов. В средах с низкой диэлектрической постоянной или в случае многовалентных ионов максимум имеет место при много больших значениях  $a$  (например,  $22 \text{ \AA}$  для 3-3-электролита в воде), и в этих случаях значения  $a$  реального электролита лежат до максимума, так что имеет место требуемое увеличение  $K$  с  $a$ . Следует также отметить, что, предполагая  $a$  постоянным для данной соли, результаты для различных сред и разных температур при помощи уравнения Фуоса можно выразить в простой форме:

$$\ln K = A - B/\varepsilon T,$$

где  $A = \ln 3000/4\pi N a^3$ ,  $B = |z_1 z_2| e^2 / k a$ .

1. Fuoss R. M., J. Am. chem. Soc., 80, 5059 (1958).

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

|   |           |
|---|-----------|
| Предисловие к русскому изданию . . . . .  | 5         |
| Предисловие ко второму изданию . . . . .  | 7         |
| Предисловие к первому изданию . . . . .   | 8         |
| Список основных обозначений . . . . .   | 11        |
| <b>Глава 1. Свойства ионизирующих растворителей . . . . .</b>   | <b>15</b> |
| Молекула воды . . . . .   | 16        |
| Жидкая вода . . . . .   | 17        |
| Диэлектрическая постоянная и дипольный момент полярных жидкостей . . . . .  | 21        |
| Влияние ионов на структуру и свойства воды . . . . .  | 29        |
| Влияние ионов на диэлектрическую постоянную воды . . . . .  | 34        |
| Литература . . . . .  | 41        |
| <b>Глава 2. Основные понятия и определения . . . . .</b>  | <b>42</b> |
| Коэффициенты активности, стандартные состояния и шкалы концентраций для растворов электролитов . . . . .                      | 42        |
| Осмотические коэффициенты . . . . .   | 48        |
| Связь между коэффициентами активности в различных шкалах  | 49        |
| Уравнение Гиббса — Дюгема . . . . .   | 52        |
| Связь между коэффициентом активности и парциальными молярными величинами: теплосодержанием, теплоемкостью и объемом . . . . . | 54        |
| Связь между изменением свободной энергии и потенциалом гальванического элемента . . . . .                                     | 56        |
| Единицы электропроводности и ее размерность . . . . .   | 61        |
| Связь между эквивалентной электропроводностью и абсолютной подвижностью иона . . . . .  | 62        |
| Связь между размером ионов и их подвижностью . . . . .  | 64        |
| Числа переноса . . . . .  | 65        |
| Диффузия в растворах электролитов . . . . .   | 66        |
| Литература . . . . .  | 69        |
| <b>Глава 3. Состояние растворенного вещества в растворах электролитов . . . . .</b>   | <b>70</b> |
| Классификация электролитов . . . . .  | 70        |
| Свойства слабых электролитов . . . . .  | 72        |

|  |            |
|--|------------|
| Взаимодействие иона с растворителем . . . . .  | 74         |
| Свободная энергия и энтропия ионов в растворе . . . . .  | 86         |
| Литература . . . . .   | 96         |
| <b>Глава 4. Функция распределения и потенциал ионов . . . . .</b>  | <b>98</b>  |
| Основное уравнение для потенциала . . . . .  | 99         |
| Другие возможные функции распределения . . . . .   | 106        |
| Литература . . . . .   | 113        |
| <b>Глава 5. Измерение электропроводности и чисел переноса . . . . .</b>  | <b>114</b> |
| Методы измерения электропроводности . . . . .  | 114        |
| Измерение электропроводности при помощи переменного тока . . . . .   | 115        |
| Измерение чисел переноса . . . . .   | 130        |
| Литература . . . . .   | 146        |
| <b>Глава 6. Предельная подвижность ионов . . . . .</b>   | <b>148</b> |
| Предельные значения эквивалентной электропроводности . . . . .   | 149        |
| Интерпретация предельной эквивалентной электропроводности ионов . . . . .  | 151        |
| Изменение предельной электропроводности ионов с температурой . . . . .   | 158        |
| Подвижность ионов в неводных растворителях . . . . .   | 161        |
| Литература . . . . .   | 163        |
| <b>Глава 7. Зависимость электропроводности и чисел переноса от концентрации . . . . .</b>                                    | <b>165</b> |
| Электрофоретический эффект . . . . .   | 165        |
| „Релаксационный эффект“ в электропроводности . . . . .   | 169        |
| Влияние электрофореза на электропроводность . . . . .  | 173        |
| Предельный закон Онзагера для электропроводности . . . . .   | 175        |
| Уравнения электропроводности при более высоких концентрациях . . . . .   | 176        |
| Сходимость ряда, выражающего электрофоретический эффект . . . . .  | 178        |
| Экспериментальная проверка теории электропроводности . . . . .   | 181        |
| Ограничения, налагаемые на уравнения электропроводности . . . . .  | 188        |
| Зависимость чисел переноса от концентрации . . . . .   | 190        |
| Электропроводность в неводных растворителях . . . . .  | 196        |
| Приложение к теории электрофоретического эффекта. Вычисление интеграла $S_n(\chi a)$ , входящего в уравнение (7.5) . . . . . | 205        |
| Список уравнений для электропроводности и чисел переноса . . . . .   | 206        |
| Литература . . . . .   | 207        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Глава 8. Измерение химических потенциалов . . . . .</b>   | <b>210</b> |
| Измерение давления пара прямым статическим методом . . .   | 211        |
| Измерение давления пара динамическим методом . . . . .   | 212        |
| Измерение давления пара изопиестическим методом . . . . .  | 213        |
| Измерение давления пара методом „битермического равновесия“ . . . . .                                    | 218        |
| Понижение точки замерзания . . . . .   | 220        |
| Вычисление коэффициентов активности из данных по точкам замерзания . . . . .                             | 222        |
| Вычисление коэффициентов активности при температурах, отличных от точки замерзания . . . . .             | 224        |
| Повышение точки кипения . . . . .  | 227        |
| Определение коэффициентов активности из измерения э. д. с. концентрационных цепей без переноса . . . . . | 227        |
| Экспериментальные измерения . . . . .  | 236        |
| Коэффициент активности из измерений концентрационных цепей с переносом . . . . .                         | 239        |
| Осмотическое давление . . . . .  | 243        |
| Осмометр с пористым стеклянным диском . . . . .  | 245        |
| Измерения растворимости . . . . .  | 246        |
| Измерения давления пара растворенного вещества . . . . .   | 248        |
| Определение коэффициентов активности при помощи процесса „экстракции растворителем“ . . . . .            | 248        |
| Измерение коэффициентов активности путем седиментации в ультрацентрифуге . . . . .                       | 249        |
| Влияние температуры на коэффициент активности . . . . .  | 250        |
| Сравнение коэффициентов активности . . . . .   | 251        |
| Осмотический коэффициент и коэффициент активности хлоридов натрия и калия . . . . .                      | 253        |
| Активность воды в растворах серной кислоты . . . . .   | 255        |
| Осмотический коэффициент и коэффициент активности хлорида кальция . . . . .                              | 257        |
| Осмотический коэффициент и коэффициент активности сахарозы . . . . .                                     | 258        |
| Общее рассмотрение коэффициентов активности электролитов .   | 258        |
| <b>Литература . . . . .</b>  | <b>260</b> |
| <b>Глава 9. Теоретическое истолкование химических потенциалов . . . . .</b>                              | <b>264</b> |
| Вклад межионных взаимодействий в свободную энергию . . .   | 269        |
| Формула Дебая — Хюккеля для коэффициента активности . . .  | 270        |
| Предельный закон Дебая — Хюккеля . . . . .   | 272        |
| Уравнение Дебая — Хюккеля для растворов смесей электролитов . . . . .                                    | 275        |
| Более точное рассмотрение электростатической составляющей свободной энергии . . . . .                    | 275        |



|  |     |
|--|-----|
| Параметр размера иона $a$ . . . . .  | 277 |
| Влияние взаимодействия ионов с растворителем на коэффициент активности . . . . .   | 281 |
| Литература . . . . .   | 296 |
| <b>Глава 10. Измерение коэффициентов диффузии</b> . . . . .  | 298 |
| Экспериментальные методы исследования диффузии . . . . .   | 298 |
| Методы, в которых используются решения уравнения $\frac{\partial c}{\partial t} =$<br>$= \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$ . . . . . | 306 |
| Исследование самодиффузии методом меченых атомов . . . . .   | 306 |
| Измерение коэффициента диффузии кондуктометрическим методом . . . . .  | 309 |
| Оптические методы . . . . .  | 313 |
| Интерференционный метод Гун . . . . .  | 315 |
| Другие оптические методы . . . . .   | 325 |
| Дополнение редактора русского издания . . . . .  | 329 |
| Литература . . . . .   | 329 |
| <b>Глава 11. Теория диффузии; зависимость электропроводности и диффузии от вязкости в концентрированных растворах</b> . . . . .  | 331 |
| Таблицы коэффициентов диффузии растворов электролитов . . . . .  | 331 |
| Теория диффузии . . . . .  | 332 |
| Диффузия одного-единственного электролита; соотношение Нернста — Хартли . . . . .  | 333 |
| Истолкование коэффициентов диффузии . . . . .  | 335 |
| Электрофоретический эффект при диффузии . . . . .  | 338 |
| Проверка теории электрофоретического эффекта при диффузии . . . . .  | 342 |
| Разбавленные 1-1-электролиты . . . . .   | 343 |
| Электролиты симметричного типа с более высокой валентностью . . . . .  | 346 |
| Электролиты несимметричного типа . . . . .   | 347 |
| Диффузия не полностью диссоциированного электролита . . . . .  | 349 |
| Вязкость и движение ионов в концентрированных растворах . . . . .  | 351 |
| Самодиффузия и диффузия меченых частиц в растворах электролитов . . . . .  | 364 |
| Теоретические выражения для релаксационного эффекта в самодиффузии . . . . .   | 366 |
| Электропроводность и вязкость концентрированных растворов . . . . .  | 370 |
| Взаимная диффузия в концентрированных растворах электролитов . . . . .   | 371 |
| Концентрированные растворы многовалентных электролитов . . . . .   | 385 |
| Литература . . . . .   | 386 |

|  |     |
|--|-----|
| Глава 12 Слабые электролиты . . . . .  | 388 |
| Константы диссоциации, полученные из измерений электропроводности . . . . .                | 390 |
| Константы диссоциации, полученные из измерений электродвижущих сил . . . . .               | 392 |
| Спектрофотометрический метод . . . . .   | 397 |
| Двухосновные кислоты . . . . .   | 399 |
| Влияние растворителя на константу диссоциации . . . . .                                    | 405 |
| Влияние температуры на константу диссоциации . . . . .                                     | 412 |
| Гальваническая цепь, содержащая небуферный раствор слабой кислоты . . . . .                | 414 |
| Константа диссоциации воды . . . . .   | 418 |
| Произведение ионных коэффициентов активности воды в растворах солей . . . . .              | 420 |
| Активность иона водорода в некоторых растворах . . . . .                                   | 420 |
| Литература . . . . .   | 424 |
| Глава 13. „Сильные“ кислоты . . . . .  | 426 |
| Водные растворы соляной кислоты . . . . .  | 426 |
| Серная кислота как ионизирующий растворитель . . . . .                                     | 430 |
| Электропроводность растворов в серной кислоте . . . . .                                    | 432 |
| Азотная кислота как растворитель . . . . .   | 434 |
| Спектры комбинационного рассеяния азотной кислоты и ее водных растворов . . . . .          | 435 |
| Спектр комбинационного рассеяния серной кислоты . . . . .                                  | 438 |
| Водные растворы серной кислоты . . . . .   | 438 |
| Вторая константа диссоциации серной кислоты . . . . .                                      | 441 |
| Литература . . . . .   | 449 |
| Глава 14. Ассоциация ионов . . . . .   | 452 |
| Образование ионных тройников . . . . .   | 463 |
| Образование квадрупелей . . . . .  | 467 |
| Образование ионных пар в водных растворах . . . . .  | 468 |
| Образование ионных пар в 2-2-электролитах . . . . .  | 475 |
| Образование ионных пар в несимметричных электролитах . . . . .                             | 479 |
| Спектрофотометрические доказательства ассоциации ионов . . . . .                           | 481 |
| Изучение ассоциации ионов при помощи опытов по распределению . . . . .                     | 485 |
| Некоторые общие замечания относительно образования ионных пар в водных растворах . . . . . | 486 |
| Гипотеза „локализованного“ гидролиза . . . . .   | 489 |
| Комплексные ионы . . . . .   | 491 |
| Литература . . . . .   | 496 |

---

|  |     |
|--|-----|
| Глава 15. Термодинамика смесей электролитов . . . . .  | 499 |
| Теория смесей электролитов Гуггенгейма . . . . .   | 503 |
| Экспериментальные методы измерения коэффициентов активности электролитов в смешанных растворах . . . . . | 505 |
| Системы при постоянной полной моляльности . . . . .  | 506 |
| Измерения давления пара смесей электролитов . . . . .  | 508 |
| Связь между коэффициентами $\alpha$ и $\beta$ . . . . .  | 509 |
| Другой метод использования измерений давления пара . . . . .   | 511 |
| Обсуждение коэффициентов активности смесей электролитов . . . . .  | 513 |
| Расчет коэффициентов $\alpha$ на основании других данных . . . . .                                       | 519 |
| Простое правило аддитивности для понижения давления пара растворов смесей электролитов . . . . .         | 520 |
| Сольватация смесей электролитов . . . . .  | 521 |
| Литература . . . . .   | 524 |
| Приложения . . . . .   | 527 |

Р. Робинсон, Р. Стокс

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Редактор *А. Д. Филонова*

Художник *И. А. Литвишко*

Технический редактор *М. П. Грибова*

Корректор *Т. Г. Вульф*

Сдано в производство 26/XI 1962 г.

Подписано к печати 29/V 1963 г.

Бумага  $60 \times 90^{1/16} = 20,3$  бум. л.

40,5 печ. л. Уч.-изд. л. 36,9.

Изд. № 3/0567. Цена 2 р. 78 к. Зак. 992

\* \* \*

ИЗДАТЕЛЬСТВО

ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1-й Рижский пер., 2

\* \* \*

Типография № 2 им. Евг. Соколовой

УЦБ и ПП Ленсовнархоза

Ленинград, Измайловский пр., 29