

УДК. 541.113; 541.135

СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. А. Латышева

В обзоре рассмотрены исследования теплоемкости водных растворов электролитов. Материал подобран с целью показать насколько проведенные исследования раскрывают связь между теплоемкостью растворов и их внутренней химической природой, имея в виду зависимость теплоемкости растворов от их структуры, гидратации и гидролиза ионов, образования ацидокомплексов и т. д. Намечены некоторые перспективы изучения теплоемкости водных растворов электролитов.

Библиография — 264 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1757
II. Некоторые теоретические взгляды	1758
III. Парциальные молярные теплоемкости электролитов в бесконечно разбавленных растворах, $\bar{C}_{p_2}^0$	1763
1. Экспериментальные определения $\bar{C}_{p_2}^0$	1763
2. Полуэмпирические методы разделения $\bar{C}_{p_2}^0$ на ионные составляющие $\bar{C}_{p_i}^0$ и расчет $\bar{C}_{p_i}^0$ для разных температур	1764
IV. Исследования теплоемкости растворов в связи с различными видами происходящих в них взаимодействий	1768
1. Теплоемкость и гидратация ионов	1772
2. Теплоемкость и гидролиз ионов	1776
3. Теплоемкость и образование ацидокомплексов	1778
4. Изменение теплоемкости при образовании тройных и многокомпонентных растворов	1778
5. Резкое изменение теплоемкости в узких интервалах температуры и концентрации	1780
6. Теплоемкость активации	
V. Теплоемкость при постоянном объеме C_v	1781

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование теплоемкости водных растворов электролитов инициируется в разнообразных сферах теоретических и практических изысканий. В период 1960—1971 гг. теплоемкость изучалась в связи с разработкой эффективных адсорбционных рефрижераторных машин¹, технологии влажного прядения², методов опреснения и переработки морской воды³⁻⁸, рационализации производства глинозема⁹⁻¹⁷ и других производств¹⁸⁻²⁸. В большинстве упомянутых работ решаются узко прикладные задачи, но несравненно больше исследований имеют целью раскрытие связи между теплоемкостью и природой растворов. Такая тенденция естественна, так как поиски общих закономерностей, направленные, в конечном счете, на построение теории растворов, должны быстрее, чем утилитарные исследования, привести к ликвидации острого недостатка в данных по теплоемкости растворов, испытываемого повсюду, — от индустрии цветных металлов²⁹ до сферы исследования функций нуклеиновых кислот³⁰.

II. НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВЗГЛЯДЫ

Принципиально новые теории теплоемкости растворов в последнее время по существу не разрабатывались. Можно говорить лишь о попытках развить, проверить или обсудить теоретические представления, выдвинутые ранее Борном и Уэббом^{31, 32}, Эвереттом и Винн-Джонсом³³, Эвереттом и Коулсоном³⁴, Эли³⁵, Френком и Ивенсом³⁶, Френком и Вэном³⁷, Эйкеном³⁸⁻⁴⁰, Капустинским^{41, 42} и другими.

На пути применения теории Борна — Уэбба неизменно встречаются трудности, связанные с тем, что данная теория не учитывает молекулярную природу растворителя^{35, 43-48}. Так, например, убедительно показано^{43, 44}, что уравнение для зависимости парциальной мольной теплоемкости ионов при бесконечном разбавлении $\bar{C}_{p_2}^0$ от радиуса ионов:

$$\bar{C}_{p_2}^0 = f_1\left(\frac{e^2}{r}\right) + f_2(e) \quad (1)$$

где e — заряд, r — радиус иона, выведенное Капустинским^{41, 42} с использованием только уравнения Борна, не согласуется с экспериментом даже качественно. Угол наклона теоретической прямой имеет знак противоположный экспериментальному значению. Согласие с экспериментом можно получить лишь при учете «эффекта дальнего действия ионов на воду, который должен быть отрицательным и расти с увеличением ионного радиуса и усложнением конфигурации иона»⁴³. Тогда выражение (1) следует заменить на:

$$\bar{C}_{p_2}^0 = f_1\left(\frac{e}{r}\right)^2 + f_2(e) + f_3(r\kappa), \quad (2)$$

где κ — коэффициент, характеризующий конфигурацию иона.

В настоящее время теория Борна — Уэбба служит иногда лишь средством оценки электростатических составляющих термодинамических характеристик ионов в растворе. Практическое использование этого средства упирается в необходимость знания эффективной диэлектрической постоянной воды в растворах и ее производных по температуре. Поэтому некоторые авторы идут от обратного: оценивают каким-либо независимым способом упомянутые электростатические составляющие, а затем уже вычисляют эффективную диэлектрическую постоянную и ее производные⁴⁹. Однако в случае теплоемкости, сжимаемости и термической расширяемости попытки таких оценок выглядят безуспешными, отчасти из-за недостатка точных данных⁴⁹, но главным образом ввиду большой сложности интерпретации этих свойств^{45, 46}. Существенная поправка, внесенная в электростатическую теорию Эвереттом и Коулсоном³⁴ и учитывающая особое состояние ближайших к иону молекул воды, не привела к согласию с экспериментом^{34, 45}. Конвей и сотр.⁴⁵ показали, что изменение теплоемкости ΔC , связанное с эффектом ограничения либраций ближайших к иону молекул воды, относительно невелико по величине, имеет тот же знак, что и изменение энтропии ΔS в соответствующем процессе и, наконец, что от системы к системе ΔC и ΔS должны изменяться симбатно друг другу. В то же время последовательности изменения \bar{C}_i^0 ионов щелочных, щелочноземельных металлов и галогенов, а также величин ΔC_v (изменения теплоемкости при постоянном объеме) ионизации метил-аммониевых ионов, построенные по экспериментальным данным, антибатны соответствующим последовательностям \bar{S}_i^0 и ΔS , а величины \bar{C}_i^0 и ΔC могут иметь знак, противоположный знаку \bar{S}_i^0 и ΔS (рис. 1). На этом основании Конвей и сотр.⁴⁵ исключают эффект, указанный Эвереттом и Коулсоном, из факторов, определяющих величину

\bar{C}_{pi}^0 и отдают предпочтение фактору воздействия ионов на структуру воды. Они полагают, что положительные значения \bar{C}_{pi}^0 для катионов и отрицательные — для анионов могут быть связаны со структурирующим влиянием катионов и деструктурирующим — анионов.

Следует, однако, заметить, что Конвей и сотр. пользуются значениями \bar{C}_{pi}^0 по шкале Эйкена, никак не обосновав ее предпочтительность перед другими шкалами. Вполне возможно, что более правильными окажутся шкалы, в которых \bar{C}_{pi}^0 катионов не положительны, а отрицательны (об этом речь пойдет дальше). Кроме того, отмеченная авторами антибатность $\Delta\bar{S}_i^0$ и \bar{C}_{pi}^0 может означать лишь перекрывание эффекта частичного замораживания степеней свободы движения воды при гидратации эффектом изменения структуры, но не полное отсутствие первого эффекта.

Чтобы выявить наличие первого эффекта, следует сопоставить теплоемкости ионов не по вертикальным группам Периодической системы, а по горизонтальным рядам элементов, сходных по своим стерическим и

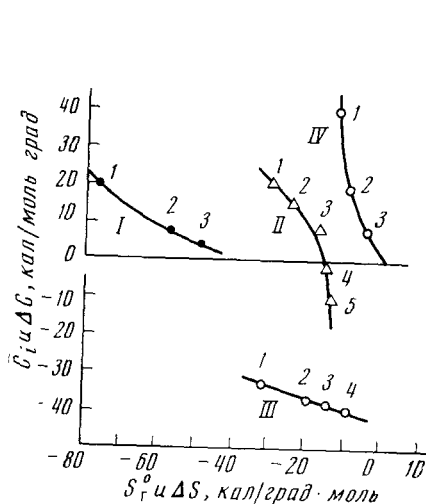


Рис. 1

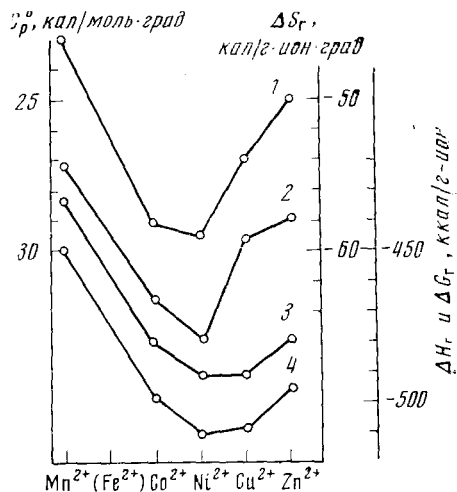


Рис. 2

Рис. 1. Сопоставление парциальной α -ионной теплоемкости одноатомных ионов \bar{C}_i (кривые I — III) и изменения теплоемкости при реакциях протолитической диссоциации алкил-аммониевых ионов ΔC (кривая IV) соответственно с энтропией гидратации одноатомных ионов S_r^0 и изменением энтропии ΔS при реакции протолитической диссоциации: I — Mg^{2+} (1), Ca^{2+} (2), Ba^{2+} (3); II — Li^+ (1), Na^+ (2), K^+ (3), Rb^+ (4), Cs^+ (5); III — F^- (1), Cl^- (2), Br^- (3), I^- (4); IV — $(CH_3)_3NH^+$ (1); $(CH_3)_2NH_2^+$ (2); $(CH_3)NH_3^+$ (3)

Рис. 2. Сопоставление величин \bar{C}_p^0 перхлоратов 3d-металлов (1) с энтропией ΔS_r (2), свободной энергией ΔG_r (3) и энтальпией ΔH_r (4), гидратации соответствующих катионов

электростатическим параметрам (d - или f -элементов). Такой подход был сделан в работах ^{50–55}. Изучение теплоемкости водных растворов перхлоратов 3d-металлов (Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} и Zn) показало, что \bar{C}_p^0 этих электролитов меняется от иона к иону вполне симбатно с ΔH , ΔG и ΔS гидратации катионов (рис. 2) ^{50–53}. Следовательно прочность связывания воды ионами все же имеет для теплоемкости существенное значение. К аналогичным выводам привело исследование теплоемкости растворов солей редкоземельных элементов ^{54, 55}. Наибольшего внимания исследо-

вателей удостоилась концепция воздействия ионов на структуру воды^{35-37, 56-58}. В частности идеи Фрэнка и сотр. о кластерной структуре воды и растворов³⁷ легли в основу некоторых современных теоретических и экспериментальных исследований⁵⁹⁻⁷⁰. Немети и Шерага⁵⁹ полагают, что молекулы воды внутри кластеров, на поверхности и вне кластеров отличаются друг от друга по числу образуемых ими водородных связей, и по тому изменению, которое они вызывают в колебательном спектре воды. Исходя из такой посылки, Немети и Шерага разработали статистический метод расчета концентрации и размеров водных кластеров и термодинамических свойств воды по данным о колебательных спектрах. Расчет не вполне согласуется с экспериментом для чистой воды (для водных растворов электролитов метод не применялся), что, по мнению Вэнда и Сеньора⁶⁰, связано с недооценкой наличия в структуре воды прямых и разветвленных цепей. Предприняты попытки развить теорию водных растворов электролитов на базе полуэмпирической теории Эйкена^{38-40, 71, 72}, основанной на представлении о существовании в растворах равновесия между мономерами, димерами, тетрамерами, октамерами молекул воды и гидратированными ионами. Викке, сопоставив новые экспериментальные данные о теплоемкости водных растворов ряда галогенидов щелочных металлов, алкиламмониевых солей, а также жирных кислот и их солей при температурах 0—130°^{61, 73} с результатами исследований других свойств растворов, проведенных различными авторами, пришел к выводу о недостаточности теории Эйкена и к необходимости учесть существование в воде и водных растворах структурных единиц типа «мерцающих скоплений» по Фрэнку³⁷. Однако двухструктурной модели Фрэнка, по мнению Викке (как и многих других^{48, 61, 74-76}) недостаточно для удовлетворительного описания теплоемкостей растворов. Викке предлагает так называемую комбинированную модель структуры воды, которая сочетала бы в себе элементы моделей Эйкена и Фрэнка.

Исходя из такой модели, Викке⁶¹ и Рутерьянс с сотр.⁶⁹ предложили объяснение вида температурной зависимости \bar{C}_p^0 ряда простых галогенидов (наличие максимума при температурах 50—90°) и особенностей теплоемкости растворов солей галогенидов тетраалкиламмониевых оснований ($\Phi_c > 0$).

Для раскрытия природы структурирующего влияния неполярных частей электролитов на воду интересными оказались теоретические исследования Ловетта и Бэн-Наима, посвященные растворам инертных газов в воде⁷⁷. Предложенная в работе одномерная модель водных растворов инертных газов и статистический расчет по этой модели приводят к однозначному выводу, что введение молекул инертного газа в тяжелую воду (D_2O) должно привести к меньшей стабилизации структуры, чем при введении их в обычную воду (менее структурированную, чем тяжелая). Указанное различие имеет место в действительности и основано на том, что (согласно модели) инертный газ может стабилизировать структуру лишь в том случае, когда в воде имеются открытые пустоты, в которые он может войти. Менее структурированная вода имеет больше таких пустот.

Крестов с сотр.^{78, 79} подошли к проблеме теплоемкости с позиций развитой Самойловым теории о положительной и отрицательной гидратации⁸⁰. Как и Нойес⁴⁹, авторы полагают⁷⁹, что изменение теплоемкости, сопровождающее гидратацию ионов $\Delta C_{p \text{ гидр.}}$, можно разбить на две части, одна из которых $\Delta C_{p I}$, не связана с электростатическими параметрами иона и равна эффекту гидратации атома инертного газа такого же радиуса, как и ион, а другая, $\Delta C_{p II}$, зависит от результата воздействия электростатического поля иона на структуру окружающей воды. Величи-

ну ΔC_{pII} , рассуждая в рамках теории Самойлова, авторы представляют себе как результат частичной компенсации двух эффектов воздействия ионов на воду: 1) ориентации ближайших молекул в поле иона и 2) нарушения связей между более удаленными молекулами воды. Первый эффект должен сопровождаться понижением теплоемкости ввиду уменьшения подвижности молекул, а второй — повышением, так как молекулы воды становятся более подвижны. Поскольку первый эффект преобладает у ионов с положительной, а второй — у ионов с отрицательной гидратацией, то следует ожидать, что у первых значение $\Delta C_{pII} < 0$, а у вторых $\Delta C_{pII} > 0$. Результаты расчетов, проделанных Крестовым и Клоповым⁷⁹, подтверждают высказанные положения, но противоречат широко распространенному мнению, что разрыв связей в структуре воды должен приводить не к росту теплоемкости, а к ее падению, что подтверждается экспериментальным фактом уменьшения \bar{C}_p^0 солей щелочных, щелочно-земельных металлов, а также галогенов в подгруппах с ростом размера ионов^{43, 81}. При проверке оказалось, что причина противоречия заключена в ошибочности расчетов ΔC_{pI} ⁷⁹, выполненных по данным о растворимости инертных газов в воде⁸². Правильный расчет приводит к положительным значениям ΔC_{pI} , в пределах погрешности одинаковым для всех инертных газов (~ 40 кал/моль·град) и к величинам ΔC_{pII} испр. во всех случаях отрицательным и уменьшающимся с ростом размера ионов в подгруппах (табл. 1, графа 4).

ТАБЛИЦА 2

ТАБЛИЦА 1
Величины ΔC_{pI} и ΔC_{pII} для некоторых ионов (кал/г-ион·град)

Ион	ΔC_{pI} ⁷⁹	ΔC_{pII} ⁷⁹	ΔC_{pII} испр. (при $\Delta C_{pI}=40$)
Li ⁺	—4,8	—3,7	—48,5
Na ⁺	—17,8	+4,1	—53,7
K ⁺	—25,2	+5,8	—59,4
Rb ⁺	—35,0	+14,8	—60,2
Cs ⁺	—48,6	+27,6	—60,8
Mg ²⁺	—18,4	—23,5	—81,9
Ca ²⁺	—25,6	—18,1	—83,7
Sr ²⁺	—39,6	—8,0	—87,6
Ba ²⁺	—49,2	—1,7	—90,9
F [—]	—15,2	—3,3	—58,5
Cl [—]	—23,6	+4,8	—58,8
Br [—]	—37,8	+17,6	—60,2
I [—]	—47,9	+27,1	—60,8

Сопоставление величин \bar{C}_p^0 (кал/моль·град), полученных методом интегральных теплот (м. и. т.) и посредством измерений теплоемкости растворов (и. т. р.) $t^\circ=25^\circ$

Электролит	$-\bar{C}_p^0$ (м. и. т.)	Ссылки на литературу	$-\bar{C}_p^0$ (и. т. р.)	Ссылки на литературу
HCl	30,5	96	29,2 30,0	88, 138 132 (стр. 400, 652)
NaCl	18,9	131	32,6 23,3 21,6	139 140 141
BaCl ₂	72,6	131	73,5 73 74,36	141 142 138
Na ₂ SO ₄	46,7	101	50	140
CsI	36,6	98	31,02 31,6	42 141

Если, кроме того, учесть отмечаемую в некоторых работах (см. например,⁸²) тенденцию к возрастанию ΔC_p от He к Xe, то получится еще более значительное уменьшение ΔC_{pII} с ростом размера ионов в каждой подгруппе.

Такой результат подтверждает мнение^{43, 83}, что для понимания теплоемкости растворов теория Самойлова неприменима, так как «термостатика растворов связана не с флуктуациями структуры, возникающими при трансляционных скачках молекул, а со средними статистическими характеристиками систем».

Опыт теоретического рассмотрения влияния концентрации электролита на \bar{C}_p^0 (в области средних и высоких концентраций) содержится в

исследованиях Микулина (²³, стр. 44). По мнению Микулина, характер зависимости парциальной молярной теплоемкости электролита от концентрации в концентрированных растворах определяется видом зависимости от концентрации так называемого электростатического слагаемого свободной энтальпии раствора $G^{\text{эл}}$. Последняя связана «с природой и величиной электростатических сил (взаимодействия ионов и поляризации молекул воды), приводящих к образованию «ионной атмосферы» и вызывающих изменение свойств растворителя вблизи иона» (²³, стр. 49). Она имеет вид:

$$G^{\text{эл}} = -RTm(a + b\sqrt{c}) \quad (3)$$

где C — молярность электролита, a и b — константы, индивидуальные для каждого электролита и зависящие от температуры и давления.

В подходе Микулина весьма интересной представляется модель гидратированного иона, учитывающая возможность того, что вокруг первичного гидратированного иона существует слой молекул воды с более высоким значением диэлектрической проницаемости, чем у чистой воды (²³, стр. 126). Степень повышения диэлектрической проницаемости этого слоя зависит от индивидуальной природы ионов, что и определяет специфичность величин a и b в уравнении для концентрированных растворов. Этот особый слой ограничивается расстоянием 10—12 Å от центра иона, поэтому в области сильно разбавленных растворов уже не определяет форму зависимости $G^{\text{эл}}$ от концентрации, которая для всех электролитов одинакового валентного типа становится единой, в соответствии с теорией Дебая — Гюккеля.

Теория Микулина критически рассмотрена в работе ⁴³. Там же обобщены развитые ранее К. П. Мищенко и сотр. теоретические представления о факторах, определяющих концентрационные и температурные зависимости парциальных молярных теплоемкостей воды и электролитов в растворах.

Дракин, Карапетьянц и сотр. ⁸⁴ выдвинули идею о существовании прямолинейной зависимости между теплоемкостью гидратации ионов, ΔC_r , с одной стороны, и зарядом иона z и его гидратным координационным числом n — с другой:

$$\Delta C_r = -Az n, \quad (4)$$

где A — коэффициент пропорциональности, величина которого определяется эмпирически, ΔC_r — разность между парциальной молярной теплоемкостью иона при бесконечном разбавлении и теплоемкостью иона в вакууме.

Указанная зависимость обосновывается представлением, что каждая из n окружающих ион молекул воды может связываться посредством водородных связей с двумя другими молекулами и тем самым служит началом цепи водородносвязанных молекул воды. Ион, обладая зарядом, будет влиять на колебания цепи. Суммарное воздействие иона должно быть пропорционально nz . Изложенная идея привлекательна своей простотой и, на первый взгляд, она могла бы стать основой нового метода определения координационных чисел ионов в растворе. Однако, как будет показано дальше, не все изученные авторами ^{84–87}, ионы подчиняются этой зависимости, и сами авторы приходят к выводу, что она имеет приближенный характер ⁸⁷. Мы сомневаемся, что все изменение теплоемкости при попадании ионов в раствор можно относить только на счет образования гидратных оболочек ионов.

Результаты рассмотренных теоретических изысканий показывают с очевидностью, что теплоемкость растворов чувствительна к весьма разнообразным особенностям взаимодействий между компонентами раство-

ров. Поэтому для создания общей теории необходимо прежде накопить достаточно обширные и надежные экспериментальные данные о связи между теплоемкостью и разнообразными видами взаимодействий в растворах, как-то: гидратация ионов, их ассоциация, воздействие на структуру, гидролиз, комплексообразование и т. д.

Исключительно важны для создания теории данные о парциальных молярных теплоемкостях электролитов в сильно разбавленных растворах.

III. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ $\bar{C}_{p_2}^0$

1. Экспериментальные определения $\bar{C}_{p_2}^0$

Величины $\bar{C}_{p_2}^0$ как известно, определяют обычно путем экстраполяции кажущихся молярных теплоемкостей электролита $\Phi_{C_{p_2}}$ на нулевую концентрацию. Для успеха такой экстраполяции необходимо иметь как можно более точные экспериментальные данные об удельной теплоемкости растворов c_p ⁸⁸.

В последние годы замечен рост числа лабораторий, где ведутся прецизионные измерения теплоемкости. Возросло число объектов, для которых точные данные по c_p получены впервые или уточнены прежние грубые величины^{84-87, 89-128}. Однако лишь очень немногие работы¹⁰⁶ охватывают область растворов с концентрацией меньше 0,1 *m*. Это означает, что полученные экстраполяцией величины $\bar{C}_{p_2}^0$ все еще ненадежны, так как при более низких концентрациях электролитов изменение наклона кривой $\Phi_{c_{p_2}}(\sqrt{m})$ еще вполне возможно^{43, 51, 53, 87, 113, 118, 119, 122, 129}.

В работе Паркер¹³⁰ предложен выход из подобного рода ситуаций, состоящий в том, что для очень разбавленных растворов наклон рассчитывается по теории Дебая и Гюккеля, а затем ордината начальной точки рассчитанного отрезка определяется, исходя из условия, чтобы переход от рассчитанной прямой к экспериментальной линии можно было осуществить наиболее плавной и короткой кривой. Так, были рассчитаны \bar{C}_p^0 ряда одно-одновалентных электролитов, а также оценены теплоемкости некоторых растворов мало исследованных электролитов (NH_4Br , NH_4I , RbI , MX , где $\text{M}=\text{Rb}$, Cs , а $\text{X}=\text{OH}$, Cl , Br , NO_3). Применение метода Паркер к сравнительно «простым» в химическом отношении электролитам валентного типа 1:1, по-видимому, оправдано в настоящее время, однако едва ли его можно использовать в случае электролитов с высокозарядными ионами, которые зачастую склонны к гидролизу, либо, сильно поляризуя ближайшие к ним молекулы воды, вызывают в разбавленных растворах структурные эффекты, не предусмотренные теорией Дебая и Гюккеля. Авторы прецизионного определения теплоемкости водных растворов хлоридов элементов подгруппы бериллия при 25°⁹⁰⁻⁹⁴ предлагают для нахождения $\bar{C}_{p_2}^0$ пользоваться интерполяционными уравнениями зависимости удельной теплоемкости от концентрации. Такой способ имеет некоторые преимущества перед методом графической экстраполяции, но и он малонадежен при отсутствии данных для разбавленных растворов.

Как показано в работе¹¹³, специально посвященной вопросу об экстраполяции величин Φ_{C_p} на $m=0$, даже такой относительно «простой» 1:1 валентный электролит, как NaI в области малых концентраций может повести себя совершенно неожиданно.

Трудности, связанные с экстраполяцией $\Phi_{C_{p_2}}$ на $m=0$, заставили искать новые способы определения $\bar{C}_{p_2}^0$. Один из них известен как «метод интегральных теплот» Коббла¹³¹. Согласно этому методу, величины $\bar{C}_{p_2}^0$ определяют по

данным о теплоемкости индивидуального электролита C_p , и изменения теплоемкости при его растворении, $\Delta C_{p,s}^0$. Последние находят в результате дифференцирования по температуре первых теплот растворения электролита в воде ΔH_s^0 , найденных методом экстраполяции интегральных теплот растворения ΔH_s на нулевую концентрацию с помощью расширенного уравнения Дебая — Гюккеля¹³². Достоинством метода является большая надежность экстраполяции ΔH_s на $m = 0$ (m — моляльность) по сравнению с используемой обычно экстраполяцией кажущихся молярных теплоемкостей электролита Φ_{C_p} , так как функция, которую используют Крисс и Коббл при экстраполяции, линейно зависит от моляльности. Все же и такая экстраполяция не всегда дает хорошие результаты, признаком чего, видимо, является недостаточно «гладкая» зависимость ΔH_s^0 от температуры, отмечаемая авторами в некоторых случаях. Искусственное сглаживание этой зависимости, предпринимаемое Криссом и Кобблом, едва ли оправдано для любых систем, так как существование не вполне гладких зависимостей ΔH_s^0 от температуры, по-видимому, принципиально возможно (см. стр. 1779).

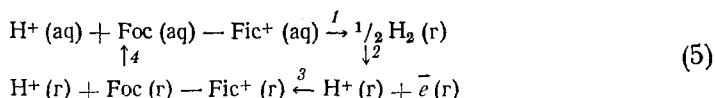
Если к тому же принять во внимание неизбежность ошибки в определении теплоемкости индивидуального электролита C_p , которая иногда достигает единиц $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$, то становится понятным, почему точность измерений $\bar{C}_{p,s}^0$, полученных по методу Коббла, в ряде случаев мало отличается от таковой для $\bar{C}_{p,s}^0$, полученных способом экстраполяции Φ_{C_p} (табл. 2).

В настоящее время метод интегральных теплот используется во многих исследованиях^{65,68,69,95-103,121,126,133-137}. Однако отсутствие надежных данных о теплоемкостях большинства индивидуальных электролитов (особенно кристаллогидратов) ограничивает возможности применения данного метода.

2. Полуэмпирические методы разделения $\bar{C}_{p,s}^0$ на ионные составляющие $\bar{C}_{p,i}^0$ и расчет $\bar{C}_{p,i}^0$ для разных температур

Проблема разделения теплоемкости электролита на ионные составляющие находится, пожалуй, дальше от разрешения, чем аналогичные проблемы разделения теплот гидратации, объемов и некоторых других свойств. Сосуществуют шкалы теплоемкостей ионов, сильно различающихся между собой не только по абсолютным величинам, но подчас и по знакам теплоемкостей^{43,81}. При разделении теплоемкостей может оказаться необходимым воспользоваться иными критериями, чем при разделении энтальпии гидратации, так как теплоемкость, будучи производной от энтальпии по температуре, может распределяться между ионами совсем иначе, чем сама интегральная теплота⁴³. Способ разделения теплоемкостей, предложенный Мищенко и сотр., основан на связи между теплоемкостями и объемами растворов. Авторы допустили существование равенства \bar{C}_p^0 у ионов, для которых Фаянс и Джонсон установили равенство парциальных молярных объемов, а именно для NH_4^+ и Cl^- . Полученная на этой основе шкала ионных теплоемкостей, приведена в табл. 3. Дракин и сотр.⁸⁴ предложили произвести разделение $\bar{C}_{p,s}^0$ на ионные составляющие, полагая, что $\bar{C}_{p,\text{Cl}^-}^0 = -8^{84}$. Данную величину авторы получили в результате подбора такого значения, которое удовлетворяло бы предложенному ими уравнению связи (4) между теплоемкостями и координационными числами гидратации ионов.

Де-Лигни с сотр.¹⁴³ предложили оригинальный способ определения теплоемкости индивидуального иона водорода. Способ состоит в определении ΔC_p гидратации иона H^+ из цикла:



где Fic^+ — ион ферроциния, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$, Foc — ферроцен.

При расчете этого цикла допускается, что теплоемкость гидратации $\Delta C_{p\text{гидр.}}$ больших ионов типа $\text{Fic}^+(r = 3,8 \text{ \AA})$ аддитивно складывается из электростатической и неэлектростатической составляющих, следовательно разность $\Delta C_{p\text{гидр.}\text{Fic}^+} - \Delta C_{p\text{гидр.}\text{Foc}}$ разна электростатической составляющей гидратации Fic^+ и может быть рассчитана по уравнению Борна. Остальные величины определяются строго. В результате получено $\Delta C_{p\text{гидр.}\text{H}^+} = -8 \pm 8$ и $\bar{C}_{p\text{H}^+(\text{aq})}^0 = -3 \pm 8$. Рассчитанные на этой основе величины теплоемкости других ионов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Величины $\bar{C}_{p_i}^0$ для некоторых ионов (кал/моль·град), представленные в различных шкалах $t^\circ = 25^\circ$

Ионы	По ⁴³	По ¹¹³	По ¹⁴⁵	По ⁸¹	По ¹⁵⁰	По ¹⁴⁶
H^+	-23,4	-3	-21	-20,5	0	+28
Li^+	-9,9	+12	-4,0	-8,0	+16,4	+41
Na^+	-15,0	+2	-9,9	-12	+11,1	+37
K^+	-21,6	-3	-17,5	-18	+5,2	+31
Rb^+	—	—	-20,3	-19	+3,3	+30
Cs^+	—	—	-22,7	-23	+1,9	+26
Be^{2+}	—	—	+16,3	-22	—	+76
Mg^{2+}	-51,3	—	-23,6	-36	—	+62
Ca^{2+}	-54,3	—	-39,5	-44	—	+54
Sr^{2+}	-57,0	—	-48,6	-46	—	+52
Ba^{2+}	-60,3	—	-54,4	-54	—	+44
F^-	+26,9	—	+3,6	-8	-25,5	-57
Cl^-	-6,6	-26	-11,8	-10	-32,6	-59
Br^-	-9,6	-26	-15,2	-12	-33,9	-61
I^-	-10,3	-27	-19,6	-13	-34,0	-62
NO_3^-	3,8	-15	—	-7	-20,7	-56
NH_4^+	-6,6	+12	—	—	+19,1	—
OH^-	-8,6	-29	—	-8	-35,5	-57

В работе Латышевой⁸¹ предлагается способ оценки ионных теплоемкостей основанный на анализе колебательных спектров ионов гидроксония и гидроксила в водных растворах. Поскольку результаты такого анализа показали, что характер движения частиц в гидратных оболочках, да и сам характер гидратации ионов H_3O^+ и OH^- очень близки¹⁴⁴, автор полагает, что $\bar{C}_{p\text{H}_3\text{O}^+}^0$ должно отличаться от $\bar{C}_{p\text{OH}^-}^0$ только на разность внутренних теплоемкостей негидратированных ионов, и делает разделение $\bar{C}_{p_i}^0$ на ионные составляющие. Исходные величины $\bar{C}_{p_i}^0$ для пересчета их в соответствии с предложенным способом разделения на ионные составляющие взяты из работы¹⁴⁶. Полученная шкала приведена в табл. 3.

В исследованиях Коббла^{146,147}, Наумова, Рыженко и Ходаковского¹⁴⁸⁻¹⁵², Крестова и сотр.^{135,145,153} вопрос о разделении $\bar{C}_{p_i}^0$ на ионные составляющие рассматривается одновременно и в связи с температурными зависимостями энтропий и теплоемкостей ионов.

Крисс и Коббл^{146,147} исходили из возможности строгого расчета средней парциальной мольной теплоемкости электролита $\bar{C}_{p_2}^0$ в интервале темпера-

тур $t_1 - t_2$ посредством термодинамического соотношения

$$\bar{C}_{p,i_1}^{t_1,t_2} = \frac{\bar{S}^0(t_2) - \bar{S}^0(t_1)}{\ln T_2/T_1} \quad (6)$$

Учитывая большой дефицит в необходимых для этого экспериментальных величинах $\bar{S}^0(t)$, авторы попытались установить количественную связь между значениями \bar{S}^0 при различных температурах для отдельных групп ионов, объединенных по типу строения (простые, комплексные) и знаку заряда (катионы, анионы). В результате Крисс и Коббл сформулировали принцип соответствия: «можно выбрать стандартное состояние при каждой температуре t_2 таким образом, чтобы парциальные мольные энтропии одного класса ионов при этой температуре были бы линейно связаны с соответствующими энтропиями при некоторой температуре сравнения t_1 »:

$$\bar{S}^0(t_2) = a(t_2) + b(t_2) \bar{S}^0(t_1) \quad (7)$$

здесь $a(t_2)$ и $b(t_2)$ — эмпирические константы для данного класса ионов*. Под выбором стандартного состояния при каждой температуре подразумевается задание \bar{S}^0 для иона водорода при этой температуре. Приняв, что при 25° $\bar{S}^0_{H^+} = -5,0$ э. с. (в соответствии с литературными данными), Крисс и Коббл должны были принять, что при $60, 100$ и 150° эта величина равна соответственно $-2,5; 2,0$ и $6,5$ э. е. В противном случае простого линейного принципа соответствия не получалось.

Авторы показали, что при сделанном выборе условий для простых ионов принцип выполняется в пределах $\pm 0,5 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ вплоть до 150° , и на этом основании допускают экстраполяцию принципа до 200° . Использование принципа соответствия позволяет быстро и просто оценивать еще неизвестные энтропии электролитов при разных температурах и средние теплоемкости в заданных температурных интервалах. Однако едва ли можно быть уверенными, что полученные таким расчетом значения энтропий и теплоемкостей для отдельных ионов являются истинными, поскольку необходимость линейной формы принципа соответствия остается недоказанной. Не случайно поэтому и величина \bar{C}_{p,H^+}^0 при 25° , полученная дифференцированием кривой зависимости $\bar{S}_{H^+}^0$ от t и равная $28 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, а также основанная на этой величине вся шкала ионных теплоемкостей, предложенная Криссом и Кобблом (см. табл. 3), подверглись критике в ряде статей^{81, 135, 153}. Слишком большие положительные значения \bar{C}_p^0 катионов и, наоборот, сильно отрицательные \bar{C}_p^0 анионов кажутся мало правдоподобными, если принять во внимание в среднем более энергичное связывание молекул воды катионами и более высокие у них числа гидратации. Неестественным выглядит и увеличение значений $\bar{S}_{H^+}^0$ с ростом температуры, поскольку у положительно гидратирующегося катиона, каковым является ион H^+ , эффект упорядочивания структуры при попадании иона в воду должен с ростом температуры все более преобладать над деструктурирующим влиянием⁴³.

Ходаковский с сотр.¹⁴⁸⁻¹⁵², критически рассмотрев имеющийся в литературе экспериментальный материал о константах развозеся процессов, идущих с участием различных ионов и при различных температурах, рассчитали теплоемкости многих ионов в широком интервале температур и пришли к заключению, что зависимость $\bar{C}_{p,i}^0$ от температуры удовлетворительно описы-

* Очевидно, что аналитическая форма выражения принципа соответствия отвечает одному из методов сравнительного расчета Карапетянца¹⁵⁴.

вается уравнением:

$$\bar{C}_{p_2}^0 \cong bT \quad (8)$$

Это приближение годится лишь для расчетов в области температур 200 — 300°, т. е. температур, при которых идет большинство интересных авторов гидротермальных процессов, но оно совершенно не описывает экстремальный вид зависимости $\bar{C}_{p_2}^0$ от t° в области температур от 20 до 80°¹³⁵. Убедительно показав, что величины \bar{S}_2^0 , полученные Кобблом и Криссом, не являются абсолютными, авторы предложили новые уравнения связи между $\bar{C}_{p_2}^0$ и \bar{S}_2^0 ионов. Однако и эти уравнения не являются строгими, так как они основаны на рассмотренном выше приближении $\bar{C}_{p_2}^0 \cong bT$.

Интересную попытку получить согласующиеся значения парциальных молярных теплоемкостей и энтропий ионов в бесконечно разбавленных растворах и в интервале температур 0 — 100° представляют собой работы Крестова и Кобенина^{135, 145, 153}. Опираясь на развитие Крестовым и сотр. 78, 79, 155–158 представления об электростатическом и неэлектростатическом вкладах в энтропию и теплоемкость гидратации ионов, Крестов и Кобенин вывели уравнение для парциальной молярной энтропии водного иона* при температуре T , $S_{\text{водн. } i}^T$

$$S_{\text{водн. } i}^T = S_{\text{водн. } i}^{298} + 45,7 \ln T/298 + \Delta a_T + \Delta b_T |z| + \Delta d_T \frac{|z|}{r_{\text{водн.}}} \quad (9)$$

а из него путем соответствующего дифференцирования получили:

$$(C_p)_{\text{водн. } i}^T = 45,7 + \left(\frac{\partial \Delta a_T}{\partial T} + \frac{\partial \Delta b_T}{\partial T} |z| + \frac{\partial \Delta d_T}{\partial T} \frac{|z|}{r_{\text{водн.}}} \right) T \quad (10)$$

Здесь $S_{\text{водн. } i}^{298}$, $(C_p)_{\text{водн. } i}^T$ — парциальная молярная энтропия и парциальная молярная теплоемкость иона соответственно при 298° К и при T в бесконечно разбавленном растворе; z — заряд иона, $r_{\text{водн.}}$ — радиус гидратированного иона, равный $r_{\text{кристаллогр.}}$ + добавка q ; Δa_T , Δb_T , Δd_T — константы при температуре T .

Чтобы определять постоянные коэффициенты, авторы записали уравнение (10) в форме

$$(C_p)_{\text{водн. } i}^T = 45,7 + \left(\frac{\partial \Delta a_T}{\partial T} + \frac{\partial \Delta b_T}{\partial T} |z| + \frac{\partial \Delta d_T}{\partial T} \frac{|z|}{r_{\text{водн.}}} \right) T - (C_p)_{\text{H}^+\text{водн. } i}^T \cdot z \quad (11)$$

и решили систему уравнений (11) для нескольких ионов. Здесь $(C_p)_{\text{водн. } i}^T$ — условная величина, которая меньше «абсолютной» теплоемкости водного иона на «абсолютную» теплоемкость водного протона при температуре T , умноженную на заряд иона. Величины $(C_p)_{\text{водн. } i}^T$ были определены из экспериментальных данных о теплоемкости галогеноводородных кислот и галогенидов при условии, что $(C_p)_{\text{H}^+\text{водн. }}^T = 0$. Интегрируя температурные зависимости коэффициентов уравнения (11) авторы вычислили Δa_T , Δb_T , Δd_T и $S_{\text{H}^+}^T$ в температурном интервале 0 — 100°.

По данному методу получены $\bar{C}_{p_i}^0$ большого числа ионов¹⁴⁵. Часть этих величин приведена в табл. 3. В табл. 4 сопоставлены величины $\bar{S}_{\text{H}^+\text{водн. }}^0$, полученные Кобблом и Крестовым и Кобениным. Видно, что с ростом температуры сопоставляемые величины $\bar{S}_{\text{H}^+}^0$ изменяются в противоположных направ-

* В цитируемых работах подразумеваются величины $\bar{C}_{p_i}^0$ и \bar{S}_i^0 , хотя соответствующие термины в текст не вводятся.

лениях, при этом направление изменения $\bar{S}_{H^+}^0$ в работе Крестова и Кобенина представляется более оправданным физически. В связи с этим большего доверия заслуживает и величина $(C_p)_{H^+ \text{ водн.}}^{298}$, полученная Крестовым и Кобениным. Интересно, что эта величина практически совпадает с соответствующей величиной, определенной в работе ⁸¹ совершенно другим способом. Метод

ТАБЛИЦА 4

Величины $\bar{S}_{H^+}^0$ при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	По ¹⁴⁸	По ¹³⁵	$t, ^\circ\text{C}$	По ¹⁴⁸	По ¹³⁵
25	—5,0	—2,1	100	+2,0	—6,0
60	—2,5	—4,3	150	+6,5	—

Крестова и Кобенина, в отличие от метода Коббла и Крисса, свободен от необходимости искусственного закрепления величин $S_{H^+}^T$ при нескольких температурах и поэтому кажется более «абсолютным».

Единственной условной величиной, которую вводят в расчет Крестов и Кобенин, является $\bar{S}_{H^+}^{298} = -2,1$ э. е. Однако и этот метод можно считать лишь приближенным, поскольку в основе его лежит допущение, что незлектростатические составляющие термодинамических характеристик гидратации ионов и инертных газов равны. Очевидно, что для ионов благородногазового типа это допущение неверно, подтверждением чего являются заметные расхождения между рассчитанными и экспериментальными значениями ΔC_p гидратации хлоридов RЗЭ ¹³⁵.

В случае ионов благородногазового типа указанное допущение, разумеется, более оправдано, но даже и в этом случае расчет не может быть точен, поскольку известно, что изменение заряда ядра может существенно изменить соотношение электронных термов при одном и том же количестве электронов в атоме ¹⁵⁹, а следовательно, и повлиять на характер взаимодействия иона с водой.

Резюмируя, можно сказать, что, несмотря на энергично предпринимавшиеся попытки получить реальные величины \bar{C}_p^0 для индивидуальных ионов, данный вопрос еще нельзя считать решенным. Поэтому условная шкала теплоемкостей ($\bar{C}_{pH^+}^0 = 0$), видимо, еще не вполне утратила свое значение, и ею также продолжают пользоваться ^{43, 130} (табл. 3).

IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРОВ В СВЯЗИ С РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ПРОИСХОДЯЩИХ В НИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

1. Теплоемкость и гидратация ионов

Как известно, гидратация ионов влечет за собой изменения в состоянии не только самих ионов и ближайших к ним водных молекул, но, в огромном большинстве случаев, и к изменению структуры всей остальной воды. Изменения теплоемкости, связанные с эффектами так называемой ближней и дальней гидратации, могут подчас оказаться различными даже по знаку. В связи с этим в некоторых работах делается акцент на какой-либо одной из указанных сторон явления.

Одной из важнейших характеристик ближней гидратации ионов является число координированных непосредственно около иона молекул воды. Ввиду того, что химическое связывание жидкой воды солями при образовании кристаллогидратов ^{35, 160} и даже ковалентная гидратация карбонильных групп ¹⁶¹ приводят, как известно, к значительному понижению

теплоемкости, естественно было ожидать проявления отчетливой связи между числом координированных ионами молекул воды и теплоемкостью растворов. Попытки найти подобного рода количественную связь в аналитической форме предприняли Дракин, Карапетянц и сотр.^{84, 86, 87, 122}. Выше упоминалась предложенная ими зависимость (см. уравнение 4). Для проверки этого уравнения были исследованы теплоемкости водных растворов ряда нитратов. Величины n , входящие в это уравнение, для большинства катионов выбирали на основании анализа значений координационных чисел в кристаллических соединениях соответствующих элементов^{162, 163}, а для Cd^{2+} и Pb^{2+} — по аналогии с находящимися в тех же периодах стронцием и барием*. Оказалось, что не все ионы укладываются в указанную форму зависимости. Не говоря уже о неблагородногазовых ионах, из нее выпадают такие ионы, как Na^+ и Sr^{2+} . Это может быть следствием как недостаточно надежной оценки координационных чисел ионов в растворах, так и неправомерности того взгляда, что величина изменения теплоемкости при гидратации определяется только одним этим параметром. Действительно, когда сопоставляются ионы элементов, принадлежащих к различным периодам и подгруппам, то наряду с изменением координационного числа ионов заметно меняется и энергия присоединения к ним молекул воды и степень воздействия ионов на ее структуру. Влияние первого из этих факторов было продемонстрировано при исследовании теплоемкости растворов перхлоратов двухвалентных $3d$ -элементов, имеющих одинаковые координационные числа катионов и близкие параметры их структуры (стр. 1759). И только для еще более близких по своему строению ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) обнаруживается практически полное совпадение величин Φ_{c_p} их солей, если рассматривать отдельно первую и вторую половины серии РЗЭ (рис. 3). Разницу между величинами Φ_{c_p} для двух группировок элементов в данном случае действительно можно отнести главным образом на счет изменения координационного числа катионов^{54, 55}. Видимое отсутствие корреляции между энергией гидратации катионов и теплоемкостью растворов говорит на этот раз скорее о существовании какого-то компенсационного эффекта, чем о независимости теплоемкости от энергии связывания воды катионами. Возможно, это связано с усилением структурирующего воздействия ионов по мере возрастания силы их поля. Тем более, что в том же направлении происходит падение величин стандартной энтропии ионов, \bar{S}_i^0 , а в рядах щелочных и щелочноземельных металлов воздействие ионов на структуру воды приобретает, очевидно, первостепенное значение (как уже указывалось на стр. 1759).

Были предприняты попытки рассматривать теплоемкость только в связи со структурными изменениями. Оригинальный подход к изучению влияния ионов на структуру воды сделали Мревлишвили и Привалов^{164, 165}. Они изучали температурную зависимость теплоемкости замороженных водных растворов ряда электролитов в процессе их нагревания с целью оценить ΔS плавления льда в присутствии различных электролитов. Эти величины ΔS заметно отличаются от ΔS плавления чистого льда, что, по мнению авторов, говорит об изменении структуры воды под влиянием ионов. Так, например, оказалось, что ионы Na^+ и Cl^- мало изменяют структуру воды, а ион K^+ дестабилизирует ее. Катионы образуют следующий ряд по упорядочивающему влиянию на воду: $\text{Mg}^{2+} < < \text{Ca}^{2+} < \text{H}^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+$. Сильно упорядочивают структуру также ионы OH^- .

* Такая аналогия представляется недостаточно оправданной в случае Pb^{2+} и Ba^{2+} , ввиду большого различия в электронном строении этих ионов.

В работах Мищенко и сотр., обобщенных в двух обзорах ^{43,116}, подчеркивается необходимость одновременного учета и связывания воды в гидратные оболочки ионов и вызываемых ионами структурных изменений, причем соотношение вкладов от этих эффектов прослежено в широком интервале концентраций. В частности, показано, что роль структурных изменений особенно велика в разбавленных растворах и при низких температурах. Вместе с тем связывание воды ионами ослабляется с ростом концентрации, вследст-

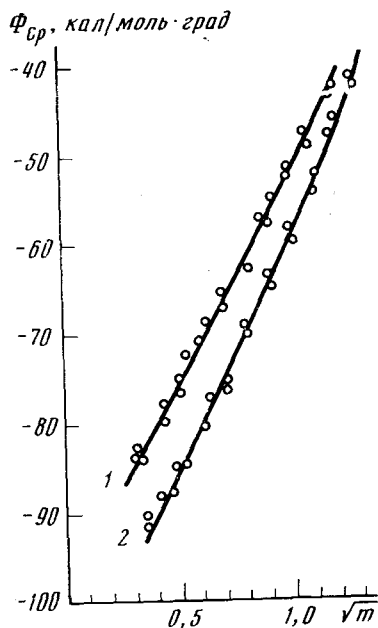


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость Φ_{Cp} хлоридов диспрозия, эрбия, иттербия (кривая 1) и лантана, неодима (кривая 2) от концентрации растворов (m — моляльность) при 25° ⁵⁴

Рис. 4. Зависимость ΔC_p растворения (1) тетрафенилборония в воде и $\bar{C}_{p_2}^0$ (2) тетрафенилборония от температуры ⁶⁵

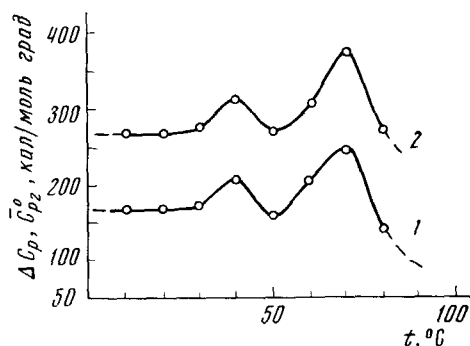


Рис. 4

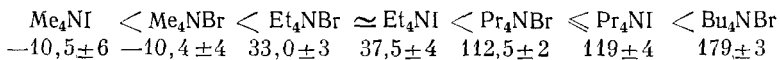
вие возрастания электрической вязкости в растворе, чем объясняется увеличение $\bar{C}_{p_2}^0$ с концентрацией. В зоне ГПГ возможно уменьшение энергетической гидратации ионов, что еще более увеличивает $\bar{C}_{p_2}^0$. При дальнейшем увеличении концентрации может произойти перераспределение гидратной воды в пользу более гидрофильного партнера. Это должно уменьшать наклон изотермы $\bar{C}_{p_2} = f(\sqrt{m})$ и способно даже привести к появлению максимума. Возможность появления максимумов в области «чрезвычайно высокой концентрации» растворов предсказывалась также Дракиным и сотр. ¹⁶⁶, которые предположили, что причиной появления максимумов должна быть ассоциация в растворах. Действительно, максимумы на изотермах $\bar{C}_{p_2} = f(\sqrt{m})$ наблюдались для солей некоторых РЗЭ ⁵⁴. Спеддинг и Джонс объясняют их возможным образованием ацидокомплексов в концентрированных растворах. В разделе о теплоемкости и комплексобразовании будет показано, что это объяснение ошибочно. По-видимому, обсуждаемый факт более соответствует предсказанию Мищенко и сотр.

Относительное уменьшение роли фактора деструктурирования воды с ростом температуры и концентрации показано также в работах Машовца, Пучкова и сотр. ⁹⁻¹⁷. Мищенко и Стагис впервые предприняли исследование теплоемкости раствора на ГПГ ^{167, 168}.

Если при рассмотрении теплоемкости сравнительно простых электролитов (состоящих из неорганических, как правило, одноатомных ионов)

обсуждается только разрушение собственной структуры воды при гидратации ионов, то при изучении растворов электролитов, включающих в себя органические ионы, зачастую сталкиваются с явлением, которое объясняют укреплением собственной структуры воды под влиянием ионов (ср. стр. 1760).

Алювалиа и сотр.⁶⁵⁻⁶⁷ определили ΔC_p^0 растворения и $\bar{C}_{p_2}^0$ ряда тетраалкиламмониевых галогенидов при температурах 25 и 35°. Обнаружен рост ΔC_p^0 в последовательности:



Авторы делают вывод, что катионы Me_4N^+ разрушают структуру воды, а остальные катионы — упрочняют. На кривых $C_p = f(T)$ и $\Delta C_p = f(T)$ обнаружены немонотонности⁶⁵ (рис. 4). Минимум при 50° объяснен с позиций «гидрофобных» взаимодействий, максимум при 70° объясняется из предположения о снижении теплоемкости структурирования при температуре выше 70°. Идея о структурирующем действии крупных ионов подтверждена в работе Бойда, Ларсона и Линденбаума⁶⁸, изучавших ΔC_p^0 обмена ионов методом обработки температурных зависимостей ΔH^0 обмена Na^+ и Bu_4N^+ на ионообменных смолах.

Крешек¹⁶⁹ определил \bar{C}_p^0 нескольких аминокислот в бесконечно разбавленных водных и тяжеловодных растворах при 25° и сделал вывод, что неполярные боковые цепи метионина и норвалина промотируют структуру воды, причем в большей степени легкой, чем тяжелой, что согласуется с теоретическими прогнозами Ловетта и Бен-Наима⁷⁷ (см. стр. 1760). Кэй и сотр.^{62, 63} сопоставили результаты исследования многих свойств (термодинамических и транспортных) водных и неводных растворов при нескольких температурах с позиций теории Фрэнка и Бэна, что позволило Кэю разбить ионы на три класса: электрострикционные структурообразующие (Li^+ , F^- , Ca^{2+}), гидрофобные структурообразующие (Bu_4N^+ , Ph_4B^- и т. д.) и структуроразрушающие (Cs^+ , I^- , Me_4N^+)⁶². Сделанная Кэем классификация ионов оставляет открытым вопрос о возможности повышения теплоемкости в результате гидратации гидрофильных ионов неорганической природы. Более того, в литературе укрепилось мнение, что растворение в воде таких электролитов всегда сопровождается понижением теплоемкости^{43, 170}. Однако недавно¹⁷¹⁻¹⁷⁵ было обнаружено, что температурный коэффициент ΔH растворения гексагидратов перхлоратов марганца и цинка в значительной области концентраций положителен, т. е. ΔC_p растворения этих солей положительно, а не отрицательно. Высказано предположение, что обнаруженный эффект вызван образованием вокруг аквакатионов ассоциатов из молекул воды, связанных водородными связями. Образование ассоциатов ставится в зависимость от природы ионов и состояния воды в соответствующих аквакомплексах, и на этом основании высказываются соображения о том, в каких случаях ΔC_p растворения электролита может быть >0 , а в каких <0 . В той же работе обращено внимание на существование особенностей в свойствах разбавленных растворов, которые могут быть качественно поняты из предположения, что эффект структурирования воды многими ионами особенно велик в сильно разбавленных растворах.

Вопрос об особом поведении теплоемкости в области очень разбавленных растворов затронут также в работах Мищенко и Новоселова^{107-109, 113} и находится в резонансе с исследованиями других свойств разбавленных растворов^{129, 176, 177}.

2. Теплоемкость и гидролиз ионов

Специальных исследований теплоемкости в связи с гидролизом ионов в обозреваемый период не производилось. Можно лишь попытаться сделать некоторые оценки этого эффекта по данным об изменении теплоемкости при ионизации воды ^{178–180}, ионов аммония и некоторых его производных ^{181, 182}, кислот ^{150, 178, 180–191}, а также по результатам отдельных исследований зависимости констант гидролиза катионов металлов от температуры ^{192–201}.

В табл. 5 приведены величины ΔC_p ионизации воды различных кислот, а также иона аммония и его производных, полученных либо как температурные коэффициенты ΔH реакции ^{178, 180, 181, 186–188}, либо из температурных зависимостей констант ионизации ^{150, 181–185, 190, 191}. Величины ΔC_p гидролиза анионов, образующихся при диссоциации перечисленных в табл. 5 незаряженных кислот, очевидно равны разности между ΔC_p ионизации воды и ΔC_p протолитической диссоциации кислоты. Соответствующие величины приведены в 5 графе табл. 5. Видно, что ΔC_p гидрол. анионов могут принимать и отрицательные и положительные значения. Гидролиз катионов металлов представляет собой, по существу, процесс протолитической диссоциации их аквакомплексов, поэтому в дальнейшем можно попытаться оценить величину ΔC_p этих процессов, анализируя совокупность данных для других кислот.

При рассмотрении данных табл. 5 можно заметить следующие закономерности.

1. Протолитическая диссоциация незаряженных молекул и анионов, как правило, сопровождается понижением теплоемкости, а диссоциация положительных ионов почти всегда отвечает увеличению теплоемкости, либо изменению, близкому к нулю.

2. Значение ΔC_p первой стадии диссоциации незаряженных молекул многих кислот лежит в пределах от -22 до -38 кал/моль·град. Исключение составляют кислоты, склонные к разложению (HNO_2 , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S), к полимеризации (H_3BO_3 , H_4GeO_4 , H_6TeO_6), либо имеющие слишком сложную разветвленную структуру (ТНАМ*, замещенные карбоксильные кислоты). Возможно также, что некоторые из этих отклонений являются следствием значительной погрешности в определении ΔC_p .

3. Для последовательных ступеней диссоциации H_3PO_4 , H_3AsO_4 и H_4SiO_4 величина ΔC_p каждой последующей ступени более отрицательна, чем предыдущей (рис. 5).

4. В ряду метилпроизводных иона аммония наблюдается рост ΔC_p диссоциации при увеличении числа метильных групп.

Наличие нескольких самостоятельных закономерностей, не говоря уже об исключениях из них, свидетельствует о значительном разнообразии причин, определяющих величины ΔC_p ионизации протолитов. Одной из причин является изменение электростатических параметров частиц в процессе их диссоциации. Подтверждением этого тезиса служат, очевидно, первые три из отмеченных выше закономерностей.

Кинг ¹⁸¹ предпринял попытку сделать описание ΔC_p протолитической диссоциации, опираясь на электростатическую модель гидратации Борна. Он показал, что, согласно этой модели, ΔC_p ионогенных реакций (соответствующих диссоциации незаряженных, либо анионных кислот) должно быть отрицательным, и тем более отрицательным, чем выше заряд аниона. В случае изоэлектрических реакций (например, диссоциации NH_4^+) ΔC_p должно быть небольшим по абсолютной величине и, воз-

*ТНАМ—трис (гидроксиметил) аминометан.

ТАБЛИЦА 5

Величины ΔC_p протолитической диссоциации, ΔC_p п. д. соединений и ΔC_p гидролиза соответствующих остатков, ΔC_p гидрол. при 25° (в кал·моль⁻¹ град⁻¹)

Протонодонор	ΔC_p п. д.	Ссылки на литературу	Протоноакцептор	ΔC_p гидрол.
1	2	3	4	5
H ₂ O	—50 —52 —56,7	179 150 178	—	—
HNO ₃	—36,9	150	NO ₃ ⁻	—13,1
HNO ₂	—117	182, 183	NO ₂ ⁻	67
H ₃ PO ₄	—37	181	H ₂ PO ₄ ⁻	—13
H ₃ PO ₄	—43,5	150	H ₂ PO ₄ ⁻	—6,5
H ₂ PO ₄ ⁻	—54	181	HPO ₄ ²⁻	4
H ₂ PO ₄ ⁻	—49,7	150	HPO ₄ ²⁻	—0,3
HPO ₄ ²⁻	—169	150	PO ₄ ³⁻	119
H ₃ AsO ₄	—37,2	150	H ₂ AsO ₄ ⁻	—12,8
H ₂ AsO ₄ ⁻	—65,6	150	HAsO ₄ ²⁻	15,6
HAsO ₄ ²⁻	—142	150	AsO ₄ ³⁻	92
H ₂ CO ₃	—54,6	150	HCO ₃ ⁻	4,6
HCO ₃ ⁻	—54,6	150	CO ₃ ²⁻	4,6
H ₂ SO ₃	—67,7	150	HSO ₃ ⁻	17,7
HSO ₃ ⁻	—68,5	150	SO ₃ ²⁻	18,5
HSO ₄ ⁻	—42,8	150	SO ₄ ²⁻	—7,2
HSeO ₄ ⁻	—99,3	150	SeO ₄ ²⁻	49,3
H ₃ BO ₄	—460	150	H ₂ BO ₃ ⁻	410
H ₄ SiO ₄	—35,3	150	H ₃ SiO ₄ ⁻	—14,7
H ₃ SiO ₄ ⁻	—135	150	H ₂ SiO ₄ ²⁻	85
H ₄ GeO ₄	+686	150	H ₃ GeO ₄ ⁻	—736
H ₆ TeO ₆	—13,9	150	H ₅ TeO ₆ ⁻	—36,1
H ₅ TeO ₆ ⁻	8,2	150	H ₄ TeO ₆ ²⁻	—58,2
HF	—28	150	F ⁻	—22
HCl	<0	191	Cl ⁻	>—50
H ₂ S	—68,5	150	HS ⁻	18,5
HS ⁻	—45	150	S ²⁻	—5
HCN	—36,2	185	CN ⁻	—13,8
HCN	—60	186	CN ⁻	10
CH ₃ COOH	—36	180	CH ₃ COO ⁻	—14
CH ₃ COOH	—34	187	CH ₃ COO ⁻	—16
CH ₂ ClCOOH	—36	187	CH ₂ ClCOO ⁻	—14
CH ₂ BrCOOH	—22	187	CH ₂ BrCOO ⁻	—28
CH ₂ ICOOH	—29	187	CH ₂ ICOO ⁻	—21
CH ₃ CNCO ₂ H	—36	184	CH ₃ CNCOO ⁻	—14
(циануксусная) HO·C ₆ H ₄ ·CO ₂ H	—45	188	HO·C ₆ H ₄ ·COO ⁻	—5
(салициловая) HO·C ₆ H ₄ ·CO ₂ ⁻	—33	188	—O·C ₆ H ₄ CO ₂ ⁻	—17
CH ₃ CHNH ₂ COOH	—34	187	CH ₃ CHNH ₂ CO ₂ ⁻	—16
(α-аланин)				
NH ₂ CH ₂ COOH	—29 (—34,5)	187	NH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻	—21
(глицин)				
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH·NH ₂ COOH—30	—30	187	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH·NH ₂ CO ₂ ⁻	—20
(α-аминовалериановая)				

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Протонодонор	ΔC_p п. д.	Ссылки на литературу	Протоноакцептор	ΔC_p гидрол.
1	2	3	4	5
NH_4^+	0	182	NH_3	—
CH_3NH_3^+	8; 7,5	181, 182	CH_3NH_2	—
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3^+$	19,9	182	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	—
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	41,0	182	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	—
OHNH_3	-23	182	$\text{OH} \cdot \text{NH}_2$	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	0,0	182	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	—
$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$	0,0	182	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	—
$(\text{THAM}) \text{H}^+$	-17,4	178	THAM	—

можно, положительным. В результате проверки теории экспериментом Кинг пришел к выводу, что простая электростатическая модель не дает возможности количественного предсказания ΔC_p протолитической диссоциации¹⁸¹. Необходимо учесть дополнительные факторы, влияющие на ΔC_p . Важнейшим из таких факторов многие авторы считают изменение гидратации частиц, включающее в себя перестройку растворителя в результате диссоциации растворенного вещества^{180—184, 186}. Особенно чувствительны к таким изменениям температурные зависимости ΔC_p иони-

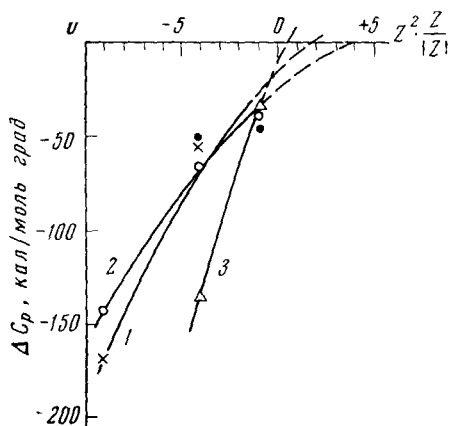


Рис. 5

Рис. 5. Величины ΔC_p последовательных ступеней кислотной диссоциации H_3PO_4 (1), H_3AsO_4 (2) и H_4SiO_4 (3) как функции от заряда z конъюгированного основания

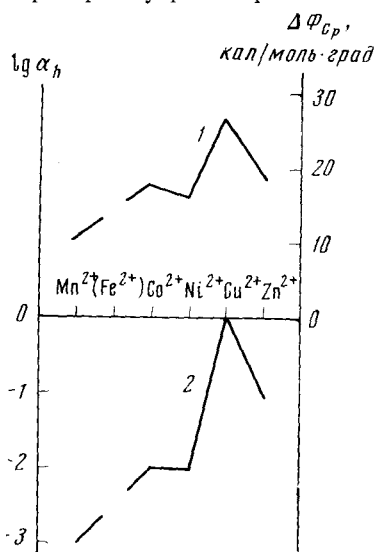
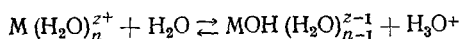


Рис. 6

Рис. 6. Корреляция между приращением кажущейся мольной теплоемкости перхлоратов 3d-металлов с ростом концентрации от 0 до 4M $\Delta \Phi_{C_p}$ (1) и логарифмом степени гидролиза $\lg \alpha_h$ соответствующих катионов в концентрированных растворах их хлоридов (2)

зации^{180, 182, 184}. Таким образом, если задаться целью оценить ΔC_p протолитической диссоциации аквакатионов металлов,



иными словами, реакции гидролиза катионов M_{aq}^{z+} , то необходимо, кроме электростатических параметров компонентов реакции, иметь в распоряжении данные (обычно отсутствующие) об их гидратации и воздействии на структуру раствора.

Полагая все же, что к ионам металлов, имеющим сферическую форму, электростатический подход должен быть наиболее применим, можно ожидать (следуя методу Кинга¹⁸¹), что при гидролизе однозарядных ионов металла ΔC_p будет близко к нулю, двухзарядных — порядка 20—40, трехзарядных — 60—80 кал/моль·град. Проверка этого предположения затруднительна из-за отсутствия прямых калориметрических измерений ΔC_p . Известные зависимости pK^* гидролиза катионов^{192–201} от обратной абсолютной температуры $1/T$ в большинстве случаев прямолинейны, независимо от заряда катиона. Следовательно, в пределах погрешности измерения pK величина ΔC_p гидролиза оказывается равной нулю. Однако погрешность измерения pK нигде не была ниже, чем $\pm 0,02$ ед. pK что, согласно оценкам Кинга¹⁸¹, могло обусловить ошибку определения ΔC_p в несколько десятков кал/моль·град.

При исследовании гидролиза $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$ и $Fe(ClO_4)_3$ спектрофотометрическим методом¹⁹¹ было найдено, что ΔH реакции $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ в интервале температур от 21 до 50° и от 50 до 90° имеют значения 3,4 и 8,6 ккал/моль соответственно. Это приводит к величине $\Delta C_p \sim 150$ кал/моль·град. Эта величина ΔC_p не согласуется со значением — 16,5 кал/моль·град, рассчитанным на основании данных о \bar{C}_p^0 компонентов реакции, равных —61 (Fe^{3+}), —39 ($FeOH^{2+}$), 18 (H_2O) и —20,5 (H^+) кал/град·моль⁸¹.

По данным о ΔS реакции $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H_3O^+$ ²⁰¹ величина ΔC_p этой реакции может быть приблизительно оценена в 30 кал/моль·град. Однако величина эта также не превышает погрешности ее определения, поскольку она находится по изменению ΔS с температурой, которое в данном случае оказалось соизмеримым с погрешностью определения ΔS .

Таким образом, вопрос о величинах ΔC_p при гидролизе катионов остается пока открытым. Тем не менее едва ли следует думать, что величина этого свойства действительно имеет одинаковое для всех катионов нулевое значение, так как состояние компонентов раствора при гидролизе меняется достаточно заметно и в разных системах неодинаково. Об этом свидетельствуют, например, величины ΔS гидролитических процессов, взятые из сводки Арнека²⁰² (табл. 6). Величины ΔS для однотипных реакций образования комплексов $CdOH^+$, $HgOH^+$, $FeOH^{2+}$ изменяются от —2,7 до +23 э. е., для комплексов типа $M_4(OH)_4^{4+}$ — от —20,8 (для $Pb_4(OH)_4^{4+}$) до +14,0 (для $Ni_4(OH)_4^{4+}$) и т. д. Трудно поверить, чтобы столь значительные различия в энтропии реакции не были бы связаны с различиями в изменениях теплоемкости. Действительно, данные по измерению теплоемкости водных растворов перхлоратов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} при 25° показали^{50, 51, 81, 171}, что в области высоких концентраций наблюдается корреляция между степенью гидролиза катионов и кажущейся (и парциальной) мольной теплоемкостью солей в растворе (рис. 6).

Если эта корреляция не случайна, то она свидетельствует в пользу положительного изменения теплоемкости при гидролизе изученных электролитов в концентрированных растворах. В цитированных работах высказано предположение, что положительное изменение теплоемкости

* $pK = \lg K$, где K — константа гидролиза.

ТАБЛИЦА 6

Изменение энтропии ΔS сопровождающее реакции гидролиза катионов $qM^{n+} + pH_2O \rightleftharpoons M_q(OH)_p^{(nq-p)+} + pH^+$ при 25° в среде 3 M NaClO₄²⁰²

Продукт гидролиза	ΔS , э. е.	Продукт гидролиза	ΔS , э. е.	Продукт гидролиза	ΔS , э. е.	Продукт гидролиза	ΔS , э. е.
Be ₂ OH ⁺	0,2	Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	20,0	CdOH ⁺	-2,7	Hg ₂ OH ³⁺	-2,1
Be ₃ (OH) ₃ ³⁺	11,3	Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	22,0	Cd ₂ OH ³⁺	-5,1	Hg ₂ (OH) ₂ ²⁺	18,8
(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	4,3	Ni ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	14,0	Cd ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-9,4	Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺	-15,8
(UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	6,0	Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	4,4	HgOH ⁺	7,9	Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-20,8
FeOH ²⁺	23,0			Hg(OH) ₂	4,6	Pb ₆ (OH) ₈ ⁴⁺	-27,0

может сопровождать локализованный гидролиз и гидролитическую полимеризацию катионов, т. е. процессы, наиболее предпочтительные в условиях высокой концентрации соли.

3. Теплоемкость и образование ацидокомплексов

Вопрос об изменении теплоемкости при образовании ацидокомплексов в растворе рассматривался неоднократно^{7, 10, 11, 54, 203-228}. Во всех перечисленных работах, кроме^{54, 209, 212-216, 223, 226} использован косвенный метод определения ΔC_p комплексообразования через температурные коэффициенты величин ΔH и ΔG . Основные результаты приведены в табл. 7. Видно, что величины ΔC_p ионной ассоциации ΔC_{ph} в зависимости от конкретных ионов изменяются в широких пределах, но неизменно остаются положительными.

О большом положительном изменении теплоемкости при комплексообразовании говорит также исследование ΔH образования $FeBr^{2+}$ ²¹⁰ и $CdBr^{+}$ ²¹¹ при различных температурах и изучение теплоемкости в системе $H_2SO_4-HNO_3-H_2O$ ²¹². Учитывая эту особенность величин ΔC_{ph} , надо полагать, что Спеддинг и Джонс неправильно относят за счет комплексообразования появление максимума на кривых $\Phi_{cp} = f(m)$ для хлоридов РЗЭ при высоких концентрациях^{54, 55} (ср. стр. 1771).

Положительное изменение теплоемкости при образовании ацидокомплексов объясняется частичным высвобождением воды из гидратных оболочек простых ионов и сокращением сферы влияния ионов на теплоемкость окружающей воды в связи с понижением суммарного заряда частиц^{209, 213-216}. Васильев^{207, 208, 210, 217-222} объясняет это явление, исходя из представлений о существовании «айсбергов» из молекул воды вокруг простых и комплексных ионов и о перестройке этих айсбергов в процессе комплексообразования.

Интересно, что влияние температуры на ΔC_{ph} в изученных случаях^{207, 208, 217} оказывается относительно небольшим (табл. 7): при $\mu=0$ с ростом температуры от 0 до 50° величина ΔC_{ph} уменьшается всего на несколько калорий. При увеличении μ влияние температуры становится еще меньше. Это наводит на мысль, что уменьшение ΔC_{ph} с ростом температуры определяется главным образом уменьшением теплоемкости свободной воды. С ростом ионной силы количество свободной воды становится меньше, соответственно уменьшается и влияние температуры на ΔC_{ph} ²²³.

В работах^{209, 214-216, 226} ΔC_{ph} определялось прямым калориметрическим методом в системах $Zn(ClO_4)_2-CaCl_2-H_2O$ и $Cd(ClO_4)_2-CaCl_2-$

ТАБЛИЦА 7

Изменение теплоемкости ΔC_{pK} при образовании некоторых ацидокомплексов
(кал/моль·град)

Процесс	T, °C	Ионная сила и среда	ΔC_{pK} кал/моль·град	Ссылки на литературу
$Ni^{2+} + Suc^{2-} \rightleftharpoons NiSuc$	0—45	0,1	42 ± 20	203
$Co^{2+} + Suc^{2-} \rightleftharpoons CoSuc$	0—45	0,1	72 ± 20	203
$Mn^{2+} + Suc^{2-} \rightleftharpoons MnSuc$	0—45	0,1	62 ± 15	203
$Ni^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons NiC_2O_4$	0—45	перес. р-ры	35 ± 12	203
$Co^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons CoC_2O_4$	0—45	То же	20 ± 10	203
$Mn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons MnC_2O_4$	0—45	»	65 ± 5	203
$Co^{2+} + A^{-} \rightleftharpoons CoA^{+}$	0—45	0,1	35 ± 13	204
$Ni^{2+} + A^{-} \rightleftharpoons NiA^{+}$	0—45	0,1	31 ± 6	204
$Ni^{2+} + Gl^{-} \rightleftharpoons NiGl^{+}$	0—45	—	28 ± 2	205
$NiGl^{+} + Gl^{-} \rightleftharpoons NiGl_2$	0—45	—	28 ± 25	205
$Co^{2+} + Gl^{-} \rightleftharpoons CoGl^{+}$	0—45	—	22 ± 14	205
$CoGl^{+} + Gl^{-} \rightleftharpoons CoGl_2$	0—45	—	24 ± 20	205
$Mn^{2+} + Gl^{-} \rightleftharpoons MnGl^{+}$	0—45	—	16 ± 10	205
$Ni^{2+} + Mal^{2-} \rightleftharpoons NiMal$	0—45	—	46 ± 20	206
$Co^{2+} + Mal^{2-} \rightleftharpoons CoMal$	0—45	—	68 ± 25	206
$Mn^{2+} + Mal^{2-} \rightleftharpoons MnMal$	0—45	—	92 ± 30	206
$Fe^{3+} + Cl^{-} \rightleftharpoons FeCl^{2+}$	10	0	61 ± 4	207
То же	10	9,72 (HClO ₄)	23 ± 4	207
»	25	0	58 ± 1	207
»	25	9,72 (HClO ₄)	24 ± 4	207
»	55	0	53 ± 4	207
»	55	9,72 (HClO ₄)	20 ± 4	207
$Bi^{3+} + Cl^{-} \rightleftharpoons BiCl^{2+}$	0	4 M HClO ₄	36	208
То же	10	4 M HClO ₄	36	208
»	40	4 M HClO ₄	32	208
$Bi^{3+} + Br^{-} \rightleftharpoons BiBr^{2+}$	40	4 M HClO ₄	32	208
$Zn^{2+} + 4Cl^{-} \rightleftharpoons ZnCl_4^{2-}$	25	2 m [Zn(ClO ₄) ₂ —CaCl ₂ —H ₂ O]	70	209
То же	25	3 m То же	32	209
$Cd^{2+} + 4Cl^{-} \rightleftharpoons CdCl_4^{2-}$	25	2 m [Cd(ClO ₄) ₂ —CaCl ₂ —H ₂ O]	60	209
То же	25	3 m То же	57	209

^a Suc²⁻ — анион сукциновой кислоты; ^b A⁻ — анион β-аланиновой кислоты; ^B Gl⁻ — анион глицина; ^Г Mal²⁻ — анион малоновой кислоты.

—H₂O при нескольких значениях общей концентрации электролитов и при разных соотношениях количества комплексообразователя и лиганда. Полученные величины являются суммарными для смеси нескольких комплексных форм, но при больших соотношениях m_{Cl}/m_M они практически целиком относятся к образованию комплексов $ZnCl_4^{2-}$ и $CdCl_4^{2-}$. Анализируя зависимость ΔC_{pK} от $m_{общ}$, от m_{Cl}/m_M от $[Cl^{-}]_{своб.}$, авторы приходят к заключению, что наибольший прирост ΔC_{pK} отвечает образованию нейтральной частицы и что ΔC_{pK} чувствительно к состоянию внешних сферных частиц.

4. Изменение теплоемкости при образовании тройных и многокомпонентных растворов

Кроме упомянутых выше работ^{3-6, 9-12, 15, 16, 22, 23} в этой области можно назвать работы Карапетьянца, Василева и сотр.^{91-94, 229-237}, Латышевой и Андреевой^{209, 214-216, 223, 226} Андерсона и сотр.^{238, 239}.

Работы Карапетьянца, Василёва и сотр. посвящены изучению и трактовке тех отклонений от аддитивности, которые сопровождают образование тройных растворов из двух двойных в условиях их изомоляльности (иногда изопиестичности). Большинство изученных систем (смеси растворов галогенидов щелочных, щелочноземельных металлов) не содержат ацидокомплексов, и изменения теплоемкости, сопровождающие их образование из двойных растворов, весьма невелики. Авторы объясняют их некоторыми изменениями в структуре раствора и перераспределением воды между ионами. Примерно в том же направлении ведутся работы Андерсона и сотр.^{238, 239}.

В работах Латышевой и Андреевой^{209, 214-216, 226} изучены ΔC_p образования тройных некомплексообразующих растворов $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ из соответствующих (изомоляльных) бинарных растворов. Полученные величины малы по сравнению с ΔC_p образования тройных комплексообразующих систем. В системе растворов перхлоратов цинка и кальция величины ΔC_p несколько больше, чем в двух остальных, что, по мнению авторов, свидетельствует о заметном перераспределении воды между катионами Zn^{2+} и Ca^{2+} , которые существенно различаются по своей способности к гидратации. И все же из этих работ, как и из других, вышеперечисленных, следует, что изменение теплоемкости, связанное только с перераспределением воды между растворенными электролитами или со структурными изменениями системы при образовании тройного раствора из двойных, как правило, малы по сравнению с изменениями теплоемкости при растворении электролитов, их ионизации или образовании ацидокомплексов. Видимо, это связано с тем, что влияние ионов на теплоемкость отдаленных слоев молекул воды значительно меньше, чем теплоемкость ближайших.

5. Резкое изменение теплоемкости в узких интервалах температуры и концентрации

Немногочисленные в этой области работы^{65, 240-245} свидетельствуют о возможности достаточно резких изменений теплоемкости некоторых растворов в узком интервале температур или концентраций. Смирнова и сотр.²⁴⁰ наблюдали наличие максимума на кривой $\Phi_{CP} = f(\sqrt{m})$ в области высоких концентраций (80—82%) полифосфорных кислот и объяснили его изменением структурной формы. Латышева и сотр.^{241, 242} исследовали, как изменяется при нагревании на несколько градусов теплоемкость растворов перхлората стронция и сульфата марганца, насыщенных при температурах, близких к температуре изменения состава твердой фазы. В случае перхлората стронция изучался переход $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ($t^\circ = 25,5^\circ$), а в случае сульфата марганца — $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ($t^\circ = 27^\circ$). В обеих системах имели место резкие изменения теплоемкости, но форма кривой и сдвиг температуры скачка по концентрации для каждой системы специфичны. Типичные примеры кривых для обеих систем изображены на рис. 7. Температура скачка с ростом концентрации в системе $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ повышалась, а в системе $\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ понижалась. На изотермах теплоемкости в этих системах также имеют место резкие изменения теплоемко-

сти (в узком интервале концентраций). Явления объясняются изменением структуры растворов в связи с частичной дегидратацией катионов, в системе $\text{MnSO}_4\text{—H}_2\text{O}$, сопровождающейся к тому же образованием ацидокомплексов. Лабович и Веструм²⁴³, изучая теплоемкость растворов NH_4F в воде при концентрациях 0,005—0,50 *m* и температурах 55—325° K, обнаружили, что теплоемкость растворов одних концентраций изменяется с температурой очень плавно, а при других концентрациях обнаруживается всплеск теплоемкости при эвтектической температуре. Очевидно, переход от первых растворов ко вторым соответствует существенной перестройке растворов в конечном интервале концентраций.

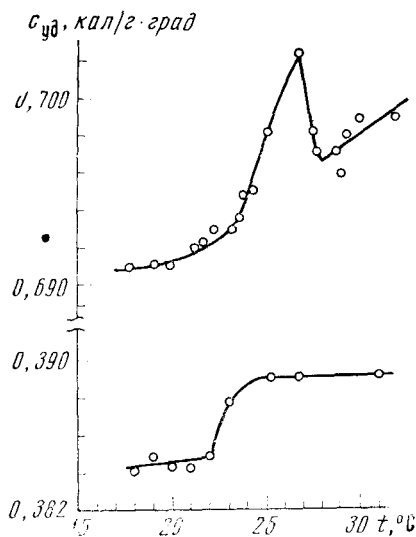


Рис. 7

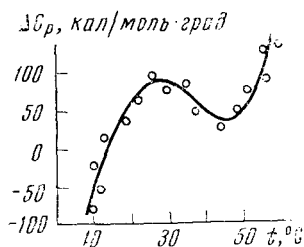


Рис. 8

В рассмотренных случаях всплески теплоемкости наблюдались при достаточно высоких концентрациях электролитов, следовательно, они должны быть связаны с изменениями строения раствора в целом. Вместе с тем не исключена возможность резкой перестройки только одного какого-либо компонента. Например, в чистой воде нарушение коллективной структуры наблюдалось вблизи 34°²⁴⁴. Этот эффект усиливается при растворении в воде неполярных веществ типа бензола: на кривой ΔC_p растворения бензола в зависимости от температуры в области 30° наблюдается четкий максимум (рис. 8)²⁴⁵.

В растворах сильных электролитов этот эффект исчезает, так как само растворение в данном случае приводит к нарушению коллективной структуры воды²⁴⁴. Зато при растворении сильно структурирующих ве-

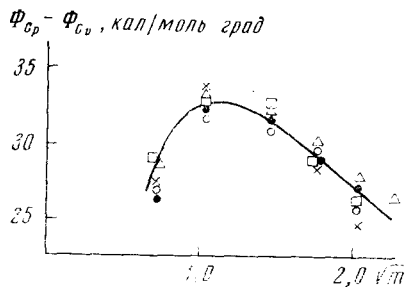


Рис. 9

Рис. 7. Примеры вида зависимостей теплоемкости растворов $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ (1) и MnSO_4 (2) от температуры в условиях, близких к тем, при которых меняется состав твердой фазы, находящейся в равновесии с раствором

Рис. 8. Зависимость ΔC_p растворения бензола в воде от температуры

Рис. 9. Изменение разности $\Phi_{C_p} - \Phi_{C_v}$ перхлоратов двухзарядных 3d-металлов (Mn, Co, Ni, Cu и Zn) в зависимости от концентрации раствора

ществ экстремумы на температурных зависимостях теплоемкости могут стать еще более резкими.

В растворах полирибоуридиловой, полирибоадениловой и дезоксирибонуклеиновой кислот наблюдались резкие λ -всплески теплоемкости при двух температурах²⁴⁶. В данном случае причина, видимо, состоит в изменении коллективного по своей природе гидрофобного взаимодействия протеиновых молекул. По некоторым оценкам²⁴⁷, гидрофобное взаимодействие между двумя протеиновыми боковыми цепями в растворе при 25° характеризуется величинами ΔC_p , лежащими в пределах от -10 до -50 кал/моль·град. Берендсен даже высказывает мысль, что гидрофобные связи являются более важным фактором стабилизации нативной конформации протеина, чем межмолекулярные водородные связи²⁴⁷. Нарушение гидрофобного взаимодействия сопряжено с резким изменением структуры окружающей воды.

Большой вклад изменений структуры в величину теплоемкости растворов может находиться в связи с теплоемкостью активации, а кроме того, он должен, очевидно, определенным образом сказываться на различии между теплоемкостью изобарической и изохорической.

6. Теплоемкость активации

Изучению данного вопроса посвящены работы Коббла²⁴⁸⁻²⁵⁰, показавшего, что для успешного развития теории скоростей реакций в водных растворах крайне недостает данных о связи между природой и строением активированных комплексов, с одной стороны, и величинами энергии ΔE^\ddagger , энтальпии ΔH^\ddagger и энтропии ΔS^\ddagger активации — с другой.

ТАБЛИЦА 8

Оцененные значения ΔC_p^\ddagger для некоторых реакций²⁴⁹ при 25°

Реакция, определяющая скорость	$\Delta C_p^\ddagger \Big _{25}^{100}$ кал/моль · град
$\text{OCl}^- + \text{OCl}^- \rightarrow [\text{OClOCl}]^{2- \ddagger}$	98
$[\text{S} \cdot \text{O}_3]^{2-} + [\text{S}_2 \text{O}_3]^{2-} \rightarrow [\text{O}_3 \text{S} \cdot \text{O}_3 \text{S}_2]^{4- \ddagger}$	75
$[\text{Fe} \cdot (\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe} (\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow [\text{Fe} \cdot (\text{CN})_6 \text{Fe} (\text{CN})_6]^{7- \ddagger}$	52
$\text{HO}_2^- + \text{Co}^{3+} \rightarrow [\text{HOCO}]^{2+ \ddagger}$	≤ 0
$[\text{Pu} \cdot (\text{OH})]^{3+} + \text{Pu}^{3+} \rightarrow [\text{Pu} \cdot (\text{OH}) \text{Pu}]^{6+ \ddagger}$	-29
$[\text{Fe} \cdot (\text{OH})]^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe} \cdot (\text{OH}) \text{Fe}]^{4+ \ddagger}$	-35
$\text{Cr}^{2+} + [(\text{H}_2\text{O}) \text{Co} (\text{NH}_3)_5]^{3+} \rightarrow [\text{Cr} (\text{H}_2\text{O}) \text{CO} (\text{NH}_3)_5]^{5+ \ddagger}$	~ -40
$\text{H}^+ + \text{VO}_2^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{HVO}_2\text{Fe}]^{4+ \ddagger}$	-53

Коббл полагает, что этот пробел может быть восполнен посредством изучения теплоемкости активации ΔC_p^\ddagger , которая может быть не только определена экспериментально (как температурный коэффициент ΔH^\ddagger), но и вычислена для активированного комплекса с заданной моделью строения, на основании принципов статистической термодинамики. Дополнительная прояска описания симметрии и внутреннего движения в активированном комплексе может быть осуществлена через статистический расчет величины ΔS^\ddagger , которая связана с ΔC_p^\ddagger известным соотношением

$$\left(\frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta C_p^\ddagger}{T} \quad (12)$$

С другой стороны, по мнению Коббля, ΔC_p^\ddagger может быть оценена по экспериментальным данным о ΔS^\ddagger с помощью принципа соответствия (стр. 1766). Результаты такой оценки для ряда реакций приведены в табл. 8.

В отличие от реакций в газах, реакции в водных растворах могут иметь очень большие величины ΔC_p^\ddagger , причем не только положительные, но и отрицательные. В последнем случае возникает принципиальная возможность того, что выше некоторой инверсионной температуры энергия активации будет не положительной, а отрицательной, поскольку

$$\Delta H_{(T_2)}^\ddagger = \Delta H_{(T_1)}^\ddagger + \Delta C_p^\ddagger (T_2 - T_1) \quad (13)$$

и кинетика станет ретроградной. Вопрос о ретроградной кинетике сейчас изучается в лаборатории Коббля.

По мнению Арнетта и сотр.²⁵¹, колебания и нерегулярность в определяемых экспериментально величинах $\bar{C}_{p,2}^0$ для некоторых веществ могут быть обусловлены флуктуациями величин ΔC_p^\ddagger .

V. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ, C_v

В работах Кожевникова и Латышевой^{50,171,252} определены C_v и $C_p - C_v$ для водных растворов перхлоратов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Вопреки установившемуся ранее мнению, разность $C_p - C_v$ оказалась достаточно большой. Кроме того, обнаружена неизвестная ранее для электролитов форма зависимости $\Phi_{C_p} - \Phi_{C_v}$ от концентрации электролитов. Для всех перхлоратов характерно наличие максимума на кривой $\Phi_{C_p} - \Phi_{C_v} = f(m)$ (рис. 9). Для объяснения полученных результатов авторы предложили модель строения этих растворов при различных концентрациях.

Определение C_v осуществлено Гуккером^{105, 253}, однако, к сожалению, числовой материал²⁵³ остается пока недоступным для советского читателя.

Под руководством Галинкера^{254, 255} определены C_v растворов нескольких электролитов при температурах 25 и 230°. Обнаружен интересный факт значительного увеличения разности $C_p - C_v$ с ростом температуры. При этом резко снижается различие между водой и растворами электролитов. С увеличением концентрации при высоких температурах в отличие от низких $C_p - C_v$ уменьшается. Авторы полагают, что $C_p - C_v$ связано с резким возрастанием энтропии жидкости при постоянном давлении, т. е. «наблюдается явление, когда малое уменьшение объема жидкости значительно снижает свободу теплового движения молекул».

* * *

Рассмотренный материал свидетельствует о глубокой и сложной связи теплоемкости водных растворов электролитов с химической природой растворенных ионов и растворителя. Без раскрытия содержания этой связи нельзя рассчитывать построить теорию вопроса и решить соответствующие прикладные задачи. Вместе с тем наиболее строгий путь — от квантово-химического описания ионно-молекулярных взаимодействий к макросвойствам растворов через статистическую термодинамику — пока еще непреодолимо труден. Более доступным в настоящее время и потому более перспективным способом (раскрытия связи между химизмом микровзаимодействий в растворах и их свойствами) представляется

поиск и углубленный анализ закономерностей изменения свойств от раствора к раствору в свете Периодической системы элементов. Именно невозможность (временная) теоретически предсказать все вклады в теплоемкость раствора данного состава делает необходимым анализ закономерностей для ряда систем, связанных между собой Периодическим законом, так как при подобном анализе вероятность того, что одна из составляющих макросвойства будет упущена, резко снижается¹²⁹. Например, важный вклад деструктурирующего действия ионов в теплоемкость удалось обнаружить лишь при анализе закономерностей изменения величин \overline{C}_p^0 в рядах ионов щелочных, щелочноземельных металлов и галогенов^{36, 37, 50, 171}, а не теплоемкости растворов какого-либо одного электролита. Дополнение этих рядов сериями ионов 3d-металлов^{50-53, 81, 129, 171, 175, 252, 256, 257} раскрыло влияние энергии взаимодействия ионов с водой на теплоемкость, а изучение ионов РЗЭ — влияние координационного числа катионов^{54, 55}. Сравнительное изучение теплоемкости растворов хлоридов и перхлоратов элементов главной и побочной подгрупп второй группы пополнило информацию о связи теплоемкости с образованием ацидокомплексов в растворе^{209, 213-216, 226}.

Таким образом, для создания теории теплоемкости растворов нельзя ограничиться изучением растворов наиболее простых солей — щелочных галидов, а следует все более расширять круг объектов исследования, руководствуясь логикой Периодической системы. Плодотворность использования Периодической системы в практических целях через метод сравнительного расчета тоже убедительно доказана многочисленными работами^{124, 154, 231, 232, 258, 259}. Метод позволяет во многих случаях предсказывать свойства растворов труднодоступных соединений.

Все еще актуальным остается вопрос о повышении точности экспериментальных методов определения теплоемкости, особенно в разбавленных растворах. Недостаток точных данных о теплоемкости в настоящее время заметно тормозит теоретический анализ ее. Ввиду исключительной сложности трактовки теплоемкости растворов весьма перспективными будут исследования, сочетающие изучение теплоемкости с рассмотрением других свойств в широком интервале температур и давлений^{254, 255, 260}.

Весьма актуальной была бы разработка новых методов оценки отдельных вкладов в теплоемкость растворов по результатам разнообразных спектральных измерений. При этом большее значение будут иметь те спектры, которые характеризуют слабые межмолекулярные взаимодействия и вращения молекул, так как изменение внутримолекулярных колебаний в результате взаимодействий в водных растворах электролитов вносит лишь относительно небольшой вклад в теплоемкость¹⁸¹. Повидимому, интересную информацию можно ожидать от исследований изменений теплоемкости в неравновесных процессах, например, так называемой теплоемкости переноса C^* , определяемой при изучении эффекта Сорэ²⁶¹⁻²⁶⁴. По мнению Кеннерли и сотр.²⁶² эффект переноса позволит получить представление о состоянии воды, наружной по отношению к движущейся частице, т. е. гидратированной молекуле или иону, тогда как брутто-свойство раствора включает в себя характеристики всех частиц одновременно.

Одной из важнейших проблем в связи с изучением теплоемкости водных растворов электролитов несомненно остается проблема развития теории жидкого состояния воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Uemura, S. Hasaba, Technol. Rept. Kansai Univ., 6, 31 (1964).
2. H. Ohe, Y. Ishikawa, K. Kawamura, I. Kajima, M. Ishiwara, Senigakkaishi, 23, 368 (1967).

3. L. A. Bromley, V. A. Desaussure, J. C. Clipp, J. S. Wright, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 202 (1967).
4. L. A. Bromley, Там же, **13**, 60 (1968).
5. L. A. Bromley, A. E. Diamond, E. Salami, D. G. Wilkins, Там же, **15**, 246 (1970).
6. D. T. Jamieson, J. S. Tudhope, R. Morris, G. Cartwright, *Desalination*, **7**, 23 (1969).
7. W. L. Marshall, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3584 (1967).
8. D. W. Faletti, I. W. Herrick, M. F. Adams, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 698 (1969).
9. Г. З. Мальцев, В. П. Машовец, *ЖПХ*, **38**, 92 (1965).
10. В. П. Машовец, Л. В. Пучков, Р. П. Матвеева, Т. А. Баранова, *Цвет мет.*, **42**, 60 (1969).
11. В. П. Машовец, Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков, Р. П. Матвеева, *Тр. Всес. н.-т. конф. по термодин. Ленингр. технол. ин-т холод. пром-сти*, Л., 1970, стр. 248.
12. В. П. Машовец, Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков, Р. П. Матвеева, То же. Тезисы докладов, Л., 1968, стр. 8.
13. В. П. Машовец, Р. П. Матвеева, Л. В. Пучков, Тезисы докл. 4-й Всес. конф. по калориметрии, ЛГУ, Л. 1968, стр. 51.
14. В. П. Машовец, Л. В. Пучков, 2-я Всес. конф. по теории растворов. Тезисы докл., «Наука», Алма-Ата, 1968, стр. 67.
15. Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков *ЖПХ*, **44**, 1554 (1971).
16. Н. В. Пенкина, Л. В. Пучков, Т. А. Баранова, Там же, **44**, 1890 (1971).
17. Л. В. Пучков, Т. А. Баранова, М. Е. Лапидус, Там же, **43**, 455 (1970).
18. В. Н. Попов, см. ¹², стр. 19.
19. В. Н. Попов, см. ¹¹, стр. 371.
20. S. P. Sukhatme, N. Saikhedkar, *Indian J. Technol.*, **7**, 1, (1969).
21. И. А. Паршиков, *ЖПХ*, **34**, 2649 (1961).
22. В. В. Корчагин, *Тр. ВНИИГ*, **1967**, № 52, 37.
23. Г. И. Микулин, в сб. Вопросы физической химии растворов электролитов, «Химия», Л., 1968, стр. 401.
24. А. Б. Здановский, *Тр. соляной лаборатории АН СССР*, 1938, в. 6.
25. А. Б. Здановский, *Бюлл. ВНИИГ*, **1938**, вып. 4, 1.
26. Е. И. Черненькая, Тезисы докл. 4-й Всес. конф. по калориметрии. Изд. ЛГУ, Л., 1968, стр. 47.
27. Е. И. Черненькая, *ЖПХ*, **44**, 1543 (1971).
28. Е. И. Черненькая, Там же, **44**, 1721 (1971).
29. H. N. Kellogg, C. A., **68**, 62190z (1968).
30. R. M. Izatt, J. J. Christensen, J. H. Rytting, *Chem. Revs.*, **71**, 439 (1971).
31. M. Born, *Ztschr. Phys.*, **1**, 45 (1920).
32. T. J. Webb, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2589 (1926).
33. D. H. Everett, W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1380 (1939).
34. D. H. Everett, C. A. Coulson, Там же, **36**, 633 (1940).
35. D. Eley, Там же, **40**, 184 (1944).
36. H. S. Frank, N. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
37. H. S. Frank, Wen-Yang Wen, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957).
38. A. Eucken, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1**, 36 (1946).
39. A. Eucken, *Nachr. Akad. Wiss. Gött., Math-Phys. Kl*, 1947, H. 2, 33.
40. A. Eucken, *Ztschr. Elektrochem.*, **52**, 255 (1948).
41. А. Ф. Капустинский, *ЖОХ*, **12**, 186 (1942).
42. A. F. Kapustinsky, *Acta chimica acad. Sci. Hung.*, **15**, 4 (1958).
43. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», Л., 1968.
44. К. П. Мищенко, А. М. Пономарева, *ЖФХ*, **26**, 998 (1952).
45. B. E. Conway, R. E. Verrall, J. E. Desnoyers, *Ztschr. Physik. Chem.*, **230**, 157 (1965).
46. J. E. Desnoyers, C. Jolicoeur, В кн. *Modern Aspects of Electrochemistry*, N.-Y. Plenum, v. 5, 1969.
47. C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, **A255**, 69 (1960).
48. D. Feakins, P. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4734.
49. W. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 971 (1964).
50. В. А. Латышева, О. А. Кожевников, в сб. Термодинамические и термохимические константы, «Наука», М., 1970, стр. 146.
51. О. А. Кожевников, Автореф. кандид. диссерт., Л., 1969, Защищена в ЛГУ.
52. О. А. Кожевников, В. А. Латышева, Тезисы докл. 1-й Менделеевской дискуссии, «Химия», Л. 1968, стр. 52.
53. О. А. Кожевников, В. А. Латышева, Тезисы докл. 3-й Всес. конф. по калориметрии, изд. МГУ, М., 1966, стр. 75.

54. F. H. Spedding, K. C. Jones, J. Phys. Chem., **70**, 2450 (1966).
55. J. Ph. Walters, F. H. Spedding, Nucl. Sci. Abstr., **23**(8), 13689 (1969).
56. М. С. Вревский, ЖРФХО, **31**, 164 (1899).
57. F. Urban, J. Phys. Chem., **36**, 1110 (1932).
58. A. F. Samoilowitsh, Phys. Zts. Sovjetunion, **4**, 843 (1933).
59. G. Nemethy, H. A. Sheraga, J. Chem. Phys., **36**, 3382, 3401 (1962).
60. V. Vand, W. A. Senior, Там же, **43**, 1869 (1965).
61. E. Wicke, Angew. Chem., **78**, 1 (1966).
62. R. L. Kay, Adv. Chem. Ser. N73, Trace Inorganic in Water, Copyright, 1968, by Amer. Chem. Soc.
63. R. L. Kay, C. A., **67**, 62491t (1967).
64. G. C. Kresheck, L. Benjamin, J. Phys. Chem., **68**, 2476 (1964).
65. S. Subramanian, J. C. Ahluwalia, J. Phys. Chem., **72**, 2525 (1968).
66. T. S. Sarma, R. K. Mohanty, J. C. Ahluwalia, Trans. Faraday Soc., **65**, 2333 (1969).
67. R. K. Mohanty, T. S. Sarma, S. Subramanian, J. C. Ahluwalia, Trans. Faraday Soc., **67**, 305 (1971).
68. G. E. Boyd, Q. V. Larson, S. Lindenbaum, J. Phys. Chem., **72**, 2651 (1968).
69. H. Rueterjans, F. Schreiner, U. Sage, Th. Ackermann, Там же, **73**, 986 (1969).
70. K. Buys, G. Choppin, J. Chem. Phys., **39**, 2035 (1963).
71. A. Eucken, Gött. Nach. (Math.-Phys. Kl.) **1** (1949).
72. M. Eigen, E. Wicke, Ztschr. Elektrochem., **B55**, 354 (1951).
73. Th. Ackermann, F. Schreiner, Ztschr. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **62**, 1143 (1958).
74. H. S. Frank, A. S. Quist, J. Chem. Phys., **34**, 604 (1961).
75. R. B. Hermann, J. Phys. Chem., **75**, 363 (1971).
76. A. Ben-Naim, Trans. Faraday Soc., **66**, 2749 (1970).
77. R. A. Lovett, A. Ben-Naim, J. Chem. Phys., **51**, 3108 (1969).
78. Г. А. Крестов, Изв. вузов СССР, хим. и хим. технол., **6**, 228 (1963).
79. Г. А. Крестов, В. И. Колопов, Ж. структ. химии, **4**, 507 (1963).
80. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., 1957.
81. В. А. Латышева, в сб. Химия и термодинамика растворов, вып. 2, изд. ЛГУ, Л., 1966, стр. 119.
82. T. J. Morrison, N. B. Johnstone, J. Chem. Soc., **1954**, 3441.
83. Г. И. Микулин, Автореф. докт. диссерт., Харьковский гос. ун-т, 1967.
84. С. И. Дракин, Л. В. Лантухова, М. Х. Карапетьянц, ЖФХ, **41**, 98 (1967).
85. В. Ф. Мясникова, С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц, Там же, **43**, 2141 (1969).
86. В. Ф. Мясникова, С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц, Л. В. Лантухова, Там же, **42**, 2055 (1968).
87. Р. И. Сергеева, Автореф. канд. дисс. М., 1970. Защищена в МХТИ им. В. И. Менделеева.
88. F. T. Gucker, K. H. Schminke, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1358 (1932).
89. В. А. Василев, Автореф. канд. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1963.
90. М. Х. Карапетьянц, В. А. Василев, Н. В. Федянов, Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева, **1969**, № 62, 67.
91. М. Х. Карапетьянц, В. А. Василев, Н. В. Федянов, Там же, стр. 70.
92. Н. В. Федянов, В. А. Василев, М. Х. Карапетьянц, ЖФХ, **44**, 1817 (1970).
93. М. Х. Карапетьянц, В. А. Василев, Н. В. Федянов, Там же, **44**, 1822 (1970).
94. Н. В. Федянов, Автореф. канд. диссерт., МХТИ, им. Д. И. Менделеева, М., 1971, Защищена там же.
95. J. C. Ahluwalia, J. W. Cobble, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 5377 (1964).
96. J. C. Ahluwalia, J. M. Cobble, Там же, **86**, 5381 (1964).
97. E. C. Jekel, C. M. Criss, J. W. Cobble, Там же, **86**, 5404 (1964).
98. R. E. Mitchell, J. W. Cobble, Там же, **86**, 5401 (1964).
99. E. C. Jekel, Diss. Abstr., **26** (4), 1907 (1965).
100. W. L. Gardner, R. E. Mitchell, J. W. Cobble, J. Phys. Chem., **73**, 2025 (1969).
101. W. L. Gardner, E. C. Jekel, J. W. Cobble, Там же, **73**, 2017 (1969).
102. W. L. Gardner, Diss. Abstr., **B29** (8), 2827 (1969).
103. J. M. Readnour, J. W. Cobble, Inorg. Chem., **8**, 2174 (1969).
104. W. L. Gardner, R. E. Mitchell, J. W. Cobble, J. Phys. Chem., **73**, 2021 (1969).
105. F. T. Gucker, Nucl. Sci. Abstr., **21**, (22), 40814 (1967).

106. В. П. Колесов, С. М. Скуратов, В. Я. Уваров, Ж. неорг. химии, **5**, 1934 (1960).
107. Н. П. Новоселов, К. П. Мищенко, ЖОХ, **41**, 255 (1971).
108. Н. П. Новоселов, К. П. Мищенко, Там же, **38**, 2129 (1968).
109. Н. П. Новоселов, Автореф. кандидат. диссерт., Ленингр. техн. ин-т целл. бум. пром., 1969.
110. К. П. Мищенко, Е. А. Подгорная, ЖОХ, **31**, 1743 (1961).
111. Е. А. Подгорная, Тр. Лен. технол. ин-та им. Ленсовета, **1960**, № 61, 43.
112. Г. И. Микулин, Н. П. Новоселов, К. П. Мищенко, Изв. вузов, хим. и хим. технол., **13**, 1433 (1970).
113. Н. П. Новоселов, К. П. Мищенко, ЖФХ, **45**, 1254 (1971).
114. Г. В. Карпенко, К. П. Мищенко, Н. П. Новоселов, Г. М. Полторацкий, Э. П. Просвирякова, В. П. Тунгусов, С. В. Шадский, Тезисы докл. 3-й Всес. конф. по калориметрии, МГУ, М., 1966, стр. 41.
115. Н. П. Новоселов, К. П. Мищенко, Там же, стр. 76.
116. К. П. Мищенко, Тр. Лен. технол. ин-та целл.-бум. пр-ти, **1967**, № 20, 94.
117. Н. П. Новоселов, К. П. Мищенко, см.²⁶, стр. 43.
118. Н. П. Новоселов, К. П. Мищенко, см.⁵², стр. 44.
119. Н. П. Новоселов, К. П. Мищенко, Тезисы докл. 2-й Всес. конф. по теории растворов, «Наука», КазССР, Алма-Ата, 1968, стр. 78.
120. Н. П. Новоселов, К. П. Мищенко, ЖОХ, **41**, 489 (1971).
121. Р. И. Сергеева, С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц, ЖФХ, **44**, 2611 (1970).
122. Р. И. Сергеева, С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц, Там же, **44**, 2922 (1970).
123. С. И. Дракин, В. Ф. Мясникова, М. Х. Карапетьянц, см.²⁶ стр. 46.
124. М. Х. Карапетьянц, В. А. Василев, К. К. Власенко, Н. В. Федяйнов, А. П. Лебедева, 5-я Всес. конф. по калориметрии (расшир. тезисы докл.), МГУ, М., 1971, стр. 193.
125. С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц, см.⁵², стр. 18.
126. С. И. Дракин, М. Х. Карапетьянц, В. Ф. Мясникова, см.¹¹⁹, стр. 33.
127. E. R. Gardner, Trans. Faraday Soc., **65**, 91 (1969).
128. L. Benjamine, Canad. J. Chem., **41**, 2210 (1963).
129. В. А. Латышева, в сб. Материалы Всес. симпозиума по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов, Иваново, 1971, стр. 41.
130. V. B. Parker, Thermal properties of aqueous univalent electrolytes, US NBS Refer. Data, **1965**, № 2.
131. C. M. Criss, J. W. Cobble, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3223 (1961).
132. C. N. Lewis, M. Randall, Thermodynamics, N.-Y., 1961.
133. Г. А. Крестов, В. К. Абросимов, Изв. вузов, хим. и хим. технол., **10**, 1005 (1967).
134. В. А. Кобенин, Г. А. Крестов, В. К. Абросимов, см.²⁶, стр. 47.
135. В. А. Кобенин, Автореф. канд. диссерт., Ивановский химико-технол. ин-т, 1970.
136. Л. П. Масальская, Е. И. Ахумов, К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, 5-я Всес. конф. по калориметрии, расшир. тезисы докл., Изд. МГУ, М., 1971, стр. 158.
137. И. И. Лонкевич, К. П. Мищенко, С. В. Шадский, ЖОХ, **39**, 1210 (1969).
138. H. S. Harned, B. B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd Ed., Reinhold Publ. Corp., N.-Y., 1958, стр. 354.
139. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, p. 1, N. B. S., 1965.
140. M. Randall, F. D. Rossini, J. Am. Chem. Soc., **51**, 323 (1929).
141. А. Ф. Капустинский, Б. М. Якушевский, С. И. Дракин, ЖФХ, **27**, 588 (1953).
142. T. W. Richard, M. Dole, J. Am. Chem. Soc., **51**, 794 (1929).
143. C. L. De Ligny, M. Alfenaar, N. G. Vander Veen, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **87**, 585 (1968).
144. Th. Ackermann, Zschr. Phys. Chem., N. F., **27**, 253 (1961).
145. Г. А. Крестов, В. А. Кобенин, см.¹²⁹, стр. 165.
146. C. M. Criss, J. W. Cobble, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5390 (1964).
147. C. M. Criss, J. W. Cobble, Там же, **86**, 5385 (1964).
148. Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, Справочник термодинамических величин, Атомиздат, 1971.
149. Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, Геохимия, **1968**, 795.
150. И. Л. Ходаковский, Б. Н. Рыженко, Г. Б. Наумов, Там же, **1968**, 1486.
151. И. Л. Ходаковский, Там же, **1969**, 57.
152. Г. Б. Наумов, И. Л. Ходаковский, ДАН, **170**, 886 (1966).
153. Г. А. Крестов, В. А. Кобенин, Изв. вузов, **13**, 1722 (1970).
154. М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», М., 1965.

155. Г. А. Крестов, В. К. Абросимов, Ж. структ. химии, 8, 822 (1967).
156. Г. А. Крестов, В. К. Абросимов, Там же, 5, 510 (1964).
157. Г. А. Крестов, Там же, 3, 137 (1962).
158. Г. А. Крестов, Изв. вузов СССР, хим. хим. технол., 6, 408 (1963).
159. Atomic Energy Levels, v. II, by C. E. Moore, Circular N. B. of Std. 467, 1952.
160. A. G. Turnbull, Second Australian Conference on Electrochemistry, Melbourne, 1968 (Abstr.), стр. 7.
161. J. L. Kurz, J. Am. Chem. Soc., 89, 3524 (1967).
162. С. И. Дракин, Р. Х. Курмалиева, М. Х. Карапетьянц, Ж. теорет. эксп. хим., 2, 52 (1966).
163. С. И. Дракин, ж. структ. химии, 4, 514 (1963).
164. Г. М. Мревлишвили, П. Л. Привалов, Там же, 9, 8 (1968).
165. П. Л. Привалов, Г. М. Мревлишвили, Биофизика, 11, 951 (1966).
166. С. И. Дракин, Л. В. Лантухова, М. Х. Карапетьянц, ЖФХ, 40, 451 (1966).
167. А. Я. Стагис, Автореф. канд. дисс., Л., 1970. Защищена в Лен. технол. ин-те целл.-бум. пром-ти.
168. К. П. Мищенко, А. Я. Стагис, ЖОХ, 40, 2537 (1970).
169. G. S. Kresheck, J. Chem. Phys., 52, 5966 (1970).
170. К. П. Мищенко, см. ⁵², стр. 3.
171. В. А. Латышева, С. В. Караван, О. А. Кожевников, в сб. Проблемы совр. химии координац. соединений, изд. ЛГУ, Л. 1970, вып. 3, стр. 95.
172. С. В. Караван, Автореф. кандид. диссерт., Ленинградский гос. ун-т, 1969.
173. С. В. Караван, В. А. Латышева, Тезисы докл. совещ. по проблеме совр. химии коорд. соедин., «Химия», Л., 1966, стр. 21.
174. В. А. Латышева, см. ⁵², стр. 27.
175. С. В. Караван, В. А. Латышева, см. ⁵², стр. 28.
176. Л. С. Лилич, в сб. Проблемы совр. химии коорд. соедин., изд. ЛГУ, вып. 1, стр. 97, 1966.
177. Г. А. Крестов, см. ¹²⁹, стр. 52.
178. I. Grenthe, H. Ots, O. Ginstrup, Acta Chem. Scand., 24, 1067 (1970).
179. Solute-Solvent Interaction, Ed. by J. F. Coetzee a. C. D. Ritchie N. Y., London, 1969, стр. 1.
180. C. S. Leung, E. Grunwald, J. Chem. Phys., 74, 687 (1970).
181. E. J. King, Acid-Base Equilibria, Pergamon Press, N.-Y., 1965.
182. P. Lumme, P. Lahermo, J. Tummavuori, Acta Chem. Scand., 19, 2175 (1965).
183. J. Tummavuori, P. Lumme, Там же, 32, 2003 (1968).
184. D. J. G. Ives, P. D. Marsden, J. Chem. Soc., 1965, 649.
185. E. C. W. Clarke, D. N. Glew, Trans. Faraday Soc., 62, 539 (1966).
186. J. J. Christensen, H. D. Johnston, R. M. Izatt, J. Chem. Soc., (A), 1970, 454.
187. J. J. Christensen, J. L. Oscarson, R. M. Izatt, J. Am. Chem. Soc., 90, 5949 (1968).
188. В. П. Васильев, Л. А. Корчагина, ЖФХ, 40, 3024 (1966).
189. R. P. Bell, The Proton in Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.-Y., 1959.
190. A. N. Pant, R. N. Soni, S. L. Gupta, Indian J. Chem., 9, 270 (1971).
191. R. N. Roy, B. Sen, J. Chem. Eng. Data, 13, 79 (1968).
192. Н. М. Николаева, Н.-т. Конф. Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах, Кратк. сообщ., изд. Лен. технол. ин-та им. Ленсовета, Л., 1971, стр. 10.
193. Г. Р. Колонин, Т. П. Аксенова, С. К. Ряховская, Там же, стр. 12.
194. К. А. Бурков, Н. И. Зиневич, Л. С. Лилич, Там же, стр. 16.
195. T. E. Rogers, G. M. Waind, Trans. Faraday Soc., 57, 1360 (1961).
196. D. D. Perrin, J. Chem. Soc., 1962, 2197.
197. D. D. Perrin, Там же, 1962, 4500.
198. J. A. Bolzan, A. J. Arvia, Electrochim. Acta, 7, 589 (1962).
199. R. L. Pecsok, A. N. Fletcher, Inorg. Chem., 1, 155 (1962).
200. J. A. Bolzan, A. Arvia, Electrochim. Acta, 8, 375 (1963).
201. Ю. А. Волохов, Л. Н. Павлов, Н. И. Еремин, В. Е. Миронов, ЖПХ, 44, 246 (1971).
202. R. Arnek, Ark. Kemi, 32, 55 (1970).
203. A. McAuley, G. H. Nancollas, J. Chem. Soc., 1961, 2215.
204. S. Boyd, J. K. Brannan, H. S. Dunsmore, G. H. Nancollas, J. Chem. Eng. Data, 12, 601 (1967).
205. J. R. Brannan, H. S. Dunsmore, G. H. Nancollas, J. Chem. Soc., 1964, 304.
206. V. S. K. Nair, G. H. Nancollas, Там же, 1961, 4367.
207. В. П. Васильев, Г. А. Лобанов, ЖФХ, 41, 1969 (1967).
208. В. П. Васильев, Г. А. Лобанов, Ж. неорг. химии, 12, 878 (1967).

209. В. А. Латышева, И. Н. Андреева, ЖФХ, **53**, 483 (1969).
210. Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Изв. вузов, хим. хим. технол., **13**, 1448 (1970).
211. O. D. Bonner, H. Dolyniuk, C. F. Jordan, G. B. Hanson, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 689 (1962).
212. Т. И. Куни, А. А. Шутов, Л. И. Панкратова, ЖПХ, **34**, 451 (1961).
213. Р. А. Александрова, О. А. Кожевников, В. А. Латышева, И. Н. Са-
рафанова, Н. А. Щербакова, в сб. Тезисы докл. 2-й Всес. конф. по кало-
риметрии, Л., 1963, стр. 30.
214. В. А. Латышева, И. Н. Андреева, см.²⁶, стр. 45.
215. И. Н. Андреева, В. А. Латышева, А. Н. Гольденберг, в сб. Тезисы
докл. на X Всес. совещ. по химии комплексн. соедин., «Наукова думка», Киев
1969, стр. 68.
216. В. А. Латышева, И. Н. Андреева, ЖОХ, **41**, 1649 (1971).
217. В. П. Васильев, ЖФХ, **42**, 1830 (1968).
218. В. П. Васильев, В. Н. Васильева, Там же, **41**, 1675 (1967).
219. В. П. Васильев, см.²⁶, стр. 48.
220. В. П. Васильев, см.¹²⁹, стр. 88.
221. В. П. Васильев, Г. А. Лобанов, Л. А. Кочергина, см.⁵², стр. 28.
222. В. П. Васильев, В. Н. Васильева, ЖФХ, **45**, 564 (1971).
223. В. А. Латышева, И. Н. Андреева, в сб. Химия и термодинамика растворов,
вып. 3, изд. ЛГУ, Л., 1972.
224. Н. Н. Баранова, Ж. неорг. химии, **14**, 3257 (1969).
225. G. H. Nancollas, Croat. Chem. Acta, **42**, 311 (1970).
226. И. Н. Андреева, Автореф. канд. дисс., Л., 1971, Защищена в ЛГУ.
227. J. H. Dee, Diss. Abstr., **29B**, 4128 (1969).
228. A. McAuley, G. H. Nancollas, J. Chem. Soc., **1961**, 4458.
229. А. Ф. Капустинский, М. С. Стаханова, В. А. Василёв, Изв. АН СССР,
ОХН, **12**, 2089 (1960).
230. Ю. А. Епихин, М. С. Стаханова, М. Х. Карапетьянц, ЖФХ, **40**, 377
(1966).
231. М. С. Стаханова, М. Х. Карапетьянц, В. А. Василёв, И. В. Баз-
лова, К. К. Власенко, в сб. Редкие щелочные элементы, Изд. Пермск. поли-
техн. ин-та, Пермь, 1969, стр. 185.
232. М. Х. Карапетьянц, К. К. Власенко, ЖФХ, **44**, 1920 (1970).
233. В. А. Василёв, Н. В. Федяйнов, М. Х. Карапетьянц, Тр. МХТИ им.
Д. И. Менделеева, вып. 57, физ. хим. и электрохим., М., 1970, стр. 31.
234. М. Х. Карапетьянц, К. К. Власенко, ЖФХ, **44**, 2333 (1970).
235. К. К. Власенко, Автореф. кандидат. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М.,
1970, Защищена в МХТИ.
236. В. А. Василёв, Н. В. Федяйнов, М. Х. Карапетьянц, Т. Ф. Федотова,
Тр. Моск. хим. техн. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1970, вып. 67, 31.
237. В. А. Василёв, Н. В. Федяйнов, М. Х. Карапетьянц, Т. И. Серафи-
мова, ЖФХ, **45**, 1867 (1971) (деп.).
238. H. L. Anderson, L. A. Petree, J. Phys. Chem., **74**, 1455 (1970).
239. H. L. Anderson, R. D. Wilson, D. E. Smith, Там же, **75**, 1125 (1971).
240. Е. П. Смирнова, Н. Л. Матвейчук, А. Д. Михайлин, В. В. Илларио-
нов, ДАН, **189**, 344 (1969).
241. В. А. Латышева, А. С. Бондарев, см.⁵³, стр. 47.
242. В. А. Латышева, А. С. Бондарев, С. В. Шишкина, см.¹⁴, стр. 56.
243. L. C. Labowitz, E. F. Westrum, J. Phys. Chem., **65**, 408 (1961).
244. F. Franks, D. J. G. Ives, J. Chem. Soc., **1960**, 741.
245. F. Franks, M. Gent, H. H. Johnson, Там же, **1963**, 2716.
246. T. Ackermann, in Proc. Ist. Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics,
Warsaw, 1969.
247. Theoretical and Experimental Biophysics, ed. by Arthur Cole, v. I, N.—Y. 1967.
248. J. W. Cobble, Science, **152**, 1479 (1966).
249. J. W. Cobble, Proc. Int. Conf. Coord. Chem., 8th, Vienna, **1964**, 439.
250. J. W. Cobble, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5394 (1964).
251. E. M. Arnett, W. B. Kover, J. V. Carter, Там же, **91**, 4028 (1969).
252. О. А. Кожевников, Л. П. Макаренкова, В. А. Латышева, Изв. Вузов,
хим. и хим. технол., **14**, 694 (1971).
253. F. T. Gucker, U. S. At. Energy Comm., **1967**, COO—504—11.
254. И. М. Роднянский, В. И. Коробков, И. С. Галингер, ЖФХ, **36**, 2216
(1962).
255. И. С. Галингер, И. М. Роднянский, В. И. Коробков, Н. Б. Леках,
Укр. физ. ж., **9**, 401 (1964).
256. С. В. Караван, В. А. Латышева, Ж. неорг. химии, **16**, 2020 (1971).
257. В. А. Латышева, ЖОХ, **41**, 1889 (1971).
258. М. С. Стаханова, М. Х. Карапетьянц, В. А. Василёв, Ю. А. Епихин,
ЖФХ, **37**, 2420 (1964).
259. В. А. Василёв, Е. Я. Шевченко, Изв. Вузов, химия и хим. техн., **13**, 789
(1970).
260. А. П. Руцков, ЖФХ, **34**, 734 (1960).
261. H. J. V. Tyrrell, M. Zamon, J. Chem. Soc., **1964**, 6216.
262. M. Kennerley, H. J. V. Tyrrell, M. Zamon, Там же, **1966**, 1041.
263. M. Kennerley, H. J. V. Tyrrell, J. Chem. Soc., (A), **1968**, 607.
264. A. J. De-Bethune, H. D. Dalay, J. Electrochem. Soc., **116**, 1395 (1969).