

Крестов Г.А. Термодинамика процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272с.

Глава III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ

Научные основы теории химического взаимодействия между компонентами раствора были заложены Менделеевым [105]. Обычно это взаимодействие учитывают, вводя представления о сольватации (гидратации). Последние вошли в науку благодаря трудам Каблукова, Кистяковского, Фицпатрика, Чамнчана. История этого вопроса подробно изложена в работах [106].

Учение Менделеева о растворах как равновесных химических системах, образованных растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия - основа современной теории растворов. Дальнейшее развитие учения о растворах позволило сформулировать такие важные обобщения, как представление о донорно-акцепторном механизме сольватации ионов, единой донорно-акцепторной природе межмолекулярных водородных и ион-молекулярных связей, кооперативном характере водородных связей. Сюда же относятся: обнаружение гидрофобных и сходных с ними (в неводных растворах) эффектов; установление отрицательной гидратации (сольватации) и других структурных эффектов, а также разработка методов определения разнообразных свойств растворов и оценка их взаимосвязи. Помимо этого созданы теории сольватации и диссоциации электролитов, определена роль растворителя и построена единая шкала кислотности, а также получены многие другие интересные результаты в различных разделах учения о растворах, некоторые из которых будут рассмотрены ниже.

Несмотря на определенные успехи в развитии теоретических представлений современная теория растворов разработана недостаточно. Теории, способной с единых позиций объяснить наблюдаемые явления и предсказать новые, не существует. Связано это, во-первых, с тем, что жидкие системы по сравнению с твердыми и газообразными занимают промежуточное положение и описание их значительно сложнее; отсюда: слабое развитие теории жидкого состояния (отсутствие моделей жидких растворителей и растворов, универсальных методов описания межчастичных взаимодействий и т. п.); недостаточность экспериментальных данных и их обобщений для неводных растворов в широкой области температур, давлений, концентраций по растворенному веществу, составу растворителя, их набору и т.д.; трудности использования современных методов исследования.

Во-вторых, следует иметь в виду общие проблемы состояния физической химии, обусловленные: специфичностью свойств растворителей и трудностью их очистки; методологией (понятия, определения); обработкой и интерпретацией полученных результатов в связи с трудностями количественной характеристики частиц в растворе; чистотой растворителя; использованием косвенных методов исследования, их различной специфичностью и чувствительностью.

При создании учения о растворах Менделеев видел свою главную задачу в изучении и установлении характера взаимодействия растворенного вещества и растворителя, т. е. в выявлении роли растворителя в процессах растворения веществ. Решение этого вопроса актуально и в наши дни.

III. 1. СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ

Полученные в гл. II данные могут быть использованы для термодинамических характеристик одного из важнейших ионных процессов в растворах - сольватации (гидратации) ионов. Однако прежде чем перейти к термодинамической характеристике сольватации ионов рассмотрим состояние этой проблемы в целом.

Современные представления

Используемое в современной литературе понятие сольватация является чрезвычайно широким, поскольку разные исследователи вкладывают в него различный смысл. По этой причине необходимо дать четкое определение рассматриваемого явления.

Наиболее общее определение сольватации (гидратации) в бесконечно разбавленных растворах дано Мищенко [107]: «...под сольватацией следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворах». Хотя эта формулировка и является одной из наиболее удачных, она нуждается в уточнении. Точное определение сольватации должно отражать, во-первых, суть процесса и прежде всего - начальные и конечные состояния вещества, во-вторых, - тип сольватации, связанный с природой сольватирующихся частиц; в-третьих, - учитывать взаимодействие всех частиц раствора: растворенное вещество - растворитель, растворитель - растворитель, растворенное вещество - растворенное вещество. В бесконечно разбавленных растворах последнее взаимодействие учитывается свойствами статистической решетки.

Вышесказанное позволило нам дать следующее определение сольватации ионов $11, 48 J$: под ионной сольватацией следует понимать совокупность изменений, связанных с образованием ионного раствора определенной химической структуры и заданного состава из ионов в газообразном состоянии и жидкого растворителя.

В работах [12, 48] отмечены трудности, с которыми встречаются при описании явления сольватации. Приведенное определение строго фиксирует начальное и конечное состояние системы. В нем в общем виде сформулированы те изменения, которые возникают при сольватации ионов, но желательна конкретизация этих изменений.

Наиболее существенная особенность ион-ионной сольватации - это химическое связывание молекул растворителя ближнего окружения и их координация ионом. Например, при сольватации ионов тетраалкиламмония эти связи практически ионные для всех известных растворителей. При сольватации полизарядных ионов переходных элементов во многих растворителях (вода, аммиак) эти связи - ковалентные. Понятие сольватации в ближнем окружении и комплексообразования здесь неразделимы. Если учесть, что ближнее взаимодействие ион-растворитель сопровождается переходом электронов с орбиталей донора на орбитали акцептора, то станет ясным, что сольватация смыкается с окислением - восстановлением.

В процессе взаимодействия ион-растворитель происходит существенное изменение структуры растворителя. В ряде случаев может меняться и строение самого многоатомного иона. Под влиянием ионов поляризация (протонизация) связи X-H в молекуле растворителя возрастает вплоть до отщепления протона. Этот процесс есть не что иное, как кислотно-основное взаимодействие, конечной стадией которого является сольволиз (гидролиз).

Реальный процесс сольватация может сопровождаться ионной ассоциацией, поскольку в растворе мы имеем дело со стехиометрической смесью взаимодействующих, противоположно заряженных ионов. Ионная

ассоциация является одной из стадий образования твердой фазы.

Таким образом, явление сольватации - это сложный по механизму процесс, который охватывает разнообразные типы химического взаимодействия. Вместе с тем крайние случаи этих взаимодействий, сопровождающиеся разрывом или образованием химических связей (сольволиз, ассоциация и диссоциация, протонирование), из понятия сольватации исключаются. Поэтому, если определить ионную сольватацию как совокупность изменений, связанных с образованием ионного раствора определенного состава из ионов в газообразном состоянии и жидкого растворителя, при которых не происходит разрыва химических связей в ионах растворяемого вещества и молекулах растворителя, а также образования ассоциатов и агрегатов, то из определения ионной сольватации автоматически исключаются многие сопутствующие ей процессы.

Определенный интерес представляют понятия об идеальной и реальной сольватации. В первом случае образуется раствор, обладающий свойством бесконечно разбавленного, в котором первоначальная структура основной массы растворителя не нарушена. В случае реальной сольватации по мере накопления в растворе первично-сольватированных ионов структура самого растворителя резко меняется. Изменение происходит вследствие взаимодействия первично-сольватированных ионов с молекулами растворителя дальнего окружения.

При этом возможно образование второй, третьей и т. д. координационных областей сольватации иона. Молекулы растворителя в областях сольватации, достаточно удаленные от иона, будут вероятно, иметь по отношению к иону в большей степени не координационный, а ориентационный порядок.

В связи с указанными соображениями нами с Березиным [108] дано следующее определение сольватации:

под сольватацией следует понимать всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных ионов [других атомно-молекулярных частиц] в жидкую фазу растворителя с образованием однородного раствора имеющего определенный химический состав и структуру.

Из процесса сольватации следует исключить те изменения, которые сопровождаются разрывом химических связей в растворяемых частицах и молекулах растворителя, а также изменения, связанные с образованием ассоциатов и агрегатов.

Энергетические изменения при сольватации в большей степени характеризуются энтальпийными характеристиками, а структурные - энтропийными характеристиками сольватации. Оба эти вида изменений характеризуют суммарные изменения энергии Гиббса в процессе сольватации и определяются химической структурой раствора (см. гл. V).

Другие определения сольватации [70] менее удовлетворительны, поскольку, с одной стороны, они слишком общи (включают многие сопутствующие сольватации явления), с другой, слишком узки, так как не учитывают всех характерных особенностей процесса.

Отметим, что наблюдаемая совокупность изменений при сольватации ионов связана как с переходом их из газообразного состояния в раствор, так и с различными видами взаимодействий в ионных растворах: ион-растворитель,

растворитель-растворитель, ион- ион. Она проявляется в изменении состояния ионов в растворе, их подвижности, образования определенных ассоциатов из иона и молекул растворителя, изменения свойств растворителя в целом и отдельных его молекул, структуры растворителя и т. п. При этом большой интерес представляет разделение суммарных изменений на составляющие, связанные с отдельными видами взаимодействий, формами их проявления и т. д. С одной стороны, таким путем можно выявить роль отдельных изменений при сольватации ионов, с другой, - избежать включения в сольватацию сопутствующих ей процессов. Кроме того, решение данного вопроса имеет существенное значение для создания общей теории растворов.

Заметим также, что сольватация ионов рассматривается обычно как явление или процесс, мерой которых служит совокупность указанных выше изменений. Наиболее существенным здесь является взаимодействие сольватирующихся частиц с растворителем.

Проанализируем некоторые общие аспекты процесса сольватации.

Наряду с газообразными ионами, сольватироваться могут твердые, жидкие и газообразные вещества самой различной природы. Причем количественное соотношение между ними и растворителем может колебаться в широких пределах. Указанные обстоятельства приводят к отсутствию единого для всех случаев определения.

Сольватация твердых и газообразных веществ может протекать либо при недостатке растворителя, либо при достаточном его количестве для образования жидкого раствора. В первом случае под сольватацией следует понимать совокупность изменений, связанных с образованием сольватов определенного и неопределенного составов.

Во втором случае дело обстоит несколько сложнее. Сольватация твердых веществ осложняется сопутствующим ей процессом разрушения твердых веществ - вплоть до их структурных единиц атомов, молекул, ионов и т. п.). Если исключить процесс разрушения, то сольватируются лишь газообразные атомно-молекулярные частицы (для твердых веществ их структурные единицы). Здесь справедливо данное выше определение сольватации для заряженных и незаряженных частиц.

Некоторые особенности имеет сольватация молекул. Следует различать молекулы неорганических и органических веществ. Для молекул неорганических веществ (например, HgCl_2 , HCN) в процессе сольватации характерны все те же явления, которые свойственны ионной сольватации, а именно: образование связей с молекулами растворителя за счет донорно-акцепторных взаимодействий, водородной связи и т. д. Сопутствующие явления (сольволиз, окисление - восстановление, протонирование, диссоциация и ассоциация) могут здесь наблюдаться с той лишь разницей, что, как правило, они выражены слабее. К важным исключениям относятся диссоциация, которая может быть очень сильной в случае таких молекул, как HCl , Hg_2SO_4 и др., ассоциация с образованием осадков и окисление-восстановление. В случае молекул возможна молекулярная ассоциация, которую в литературе иногда некорректно называют полимеризацией. Все эти сопутствующие явления из понятия сольватации должны быть исключены. В случае неорганических молекул образование 2, 3, ..., i -й

координационных областей вследствие отсутствия сильных электростатических взаимодействий менее вероятно, чем при сольватации ионов. Изменение структуры самого растворителя также менее существенно.

Если сольватация ионов и молекул неорганических веществ происходит в основном за счет координационных взаимодействий, образования водородной связи (специфическая сольватация), то для малополярных молекул (прежде всего органических) сольватация осуществляется за счет диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий (универсальная сольватация). В результате молекулы растворителя оказываются слабо связанными с сольватирующимися малополярными молекулами. В этом случае сольватация напоминает процесс конденсации, т. е. переход вещества из парообразного состояния в жидкое, в свою очередь конденсацию можно рассматривать как автосольватацию самих молекул растворителя. В случае сольватации молекул органических веществ происходит образование непрочных связей между молекулой и растворителем, вследствие чего явление лучше описывается понятием «кинетической» сольватации. Возникающие связи молекула-растворитель во многих случаях мало отличаются от тех, которые связывают молекулы растворителя друг с другом. Легко заметить, что и в этом случае при сольватации не происходит разрыва химических связей внутри сольватируемых молекул и в молекулах растворителя. Описание сольватации проводится с позиций времен пребывания молекулы растворителя вблизи сольватируемой частицы («времени жизни») сольвата и активационных параметров процесса обмена молекул растворителя местами.

Сольватацию жидкостей в обсуждаемом плане можно рассматривать только в области концентраций их, при которых отсутствует непосредственный контакт между молекулами этих жидкостей. Здесь ей сопутствует процесс разрушения жидкостей до их структурных единиц (молекул). Как и в предыдущем случае, сольватации подвергаются газообразные структурные единицы (молекулы) жидкости. При других концентрациях происходит взаимная сольватация жидкостей и растворителя, а также смена их роли в растворах. Причем при взаимной сольватации компонентов раствора выделение ее из процесса смешения практически невозможно.

Для данной работы наибольший интерес представляет ионная сольватация, поэтому остановимся на ней более подробно.

Совокупность изменений при сольватации ионов, связанных с взаимодействием ион растворитель и растворитель расчленяют обычно на две составляющие. Различие между ними обусловлено наличием или отсутствием контакта между ионами и молекулами растворителя. Наиболее часто эти составляющие называют «ближней» и «дальней» [109], «первичной» и «вторичной» [110] сольватацией. Ближняя (первичная) сольватация представляет собой сольватацию ионов молекулами растворителя ближайшего окружения непосредственно контактирующих с ионом. Дальняя (вторичная) сольватация характеризует сольватацию ионов молекулами растворителя дальнего окружения непосредственно контактирующих только с молекулами растворителя. Для обозначения видов сольватации в литературе иногда используют и другую терминологию: химическая и физическая [111], первого и второго рода [112], гидрофобная и гидрофильная [113] сольватация и т. и. Имеются попытки

выделения большего числа составляющих ионной сольватации 1'181, что имеет лишь специальный интерес.

В истолковании ионной сольватации имеются два достаточно общих подхода, названных нами термодинамической и кинетической сольватацией [4, 114]. Один из них основан на преимущественном учете взаимодействий ион-растворитель и связан с представлениями о термодинамической устойчивости ассоциата ион-молекулы растворителя, мерой которой являясь общая энергия взаимодействия между ними. Для характеристики термодинамической сольватации широко используют числа координации, термодинамические (равновесные) свойства: изменения энтальпии, энтропии, теплоемкости, энергии Гиббса и т. д. При оценке термодинамической сольватации в целом решающее значение имеет ближняя (первичная) сольватация, которая определяет структуру образующихся сольватов и вносит наибольший вклад в энергетику сольватации.

Другой подход учитывает преимущественно взаимодействия растворитель-растворитель ν связан с представлениями о кинетической устойчивости ассоциата ион-молекулы растворителя. Для водных растворов данный подход был предложен Самойловым [109]. Кинетическая устойчивость определяется энергией активации процесса обмена молекул растворителя вблизи иона на молекулы растворителя в объеме или изменением под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул растворителя. О кинетической устойчивости можно судить по скоростям их обмена и времени связывания с ионами. С этой точки зрения, обмен зависит не от полной энергии взаимодействия, а от изменения ее на очень малых расстояниях вблизи иона; эти изменения составляют примерно $4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следует подчеркнуть, что в данном случае сольватация рассматривается не как связывание ионами того или иного числа молекул растворителя, а как влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул растворителя.

IV.1. СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЖИДКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И РАСТВОРОВ

К настоящему времени получено много сведений о свойствах растворителей и растворов. Число их практически неограниченно и быстро растет как за счет синтеза новых индивидуальных растворителей, так и использования разнообразных многокомпонентных растворителей и растворов. Отбор их для практического применения требует физико-химической «паспортизации» растворителей и растворов. Вследствие многообразия последних обеспечить это становится все труднее и труднее.

Несмотря на указанные трудности, вопросы физико-химической характеристики растворителей и растворов в широком диапазоне внешних условий требуют решения. Одним из главных направлений остается экспериментальное прецизионное изучение свойств. При этом необходимо сосредоточить усилия на исследовании «ключевых» веществ в определенных рядах и классах растворителей с целью установления достаточно общих закономерностей, связывающих микро- и макросвойства веществ. Использование таких зависимостей, а также взаимосвязи различных макросвойств растворителей и растворов между собой и внешними параметрами приведет к значительному расширению массива физико-химических данных. Такой подход является наиболее рациональным.

При изучении жидких растворителей и растворов важную роль занимают вопросы теории жидкого состояния.

Общие представления и методы исследования структуры

Особенность жидкого состояния состоит в том, что оно является промежуточным между газообразным и твердым состояниями. Жидкость, в отличие от газа, — совокупность сильно взаимодействующих частиц. От кристалла ее отличает нерегулярность структуры, а энергия межмолекулярных взаимодействий в жидкости соизмерима с энергией тепловых колебаний. Поэтому молекулы в жидком состоянии могут перемещаться, вращаться и колебаться. Внутреннее строение жидкостей выяснено только в самых общих чертах. Оно более сложно, чем строение газов и кристаллов. Сохраняя отдельные черты указанных состояний, жидкости обладают своими характерными особенностями и, прежде всего, текучестью. Подобно кристаллам, жидкости сохраняют свой объем, имеют свободную поверхность, обладают определенной прочностью на разрыв и т. д. С другой стороны, жидкость, как и газ, не имеет собственной формы. Жидкость принимает форму сосуда, в котором она находится. Сжимаемость жидкости мала, плотность ее близка к плотности твердого тела, но более заметно меняется с температурой. Несмотря на то, что описание жидкого состояния оказалось значительно сложнее, чем описание твердого и газообразного состояний, делались попытки использования последних для описания жидкого состояния.

Первые шаги на пути создания теории жидкого состояния основывались на представлениях о возможности непрерывного перехода от газа к жидкости. основополагающие идеи такого подхода были заложены в работах Эндрюса, Ван-дер-Ваальса и Больцмана [188]. При этом имелась в виду близость жидкого состояния с газовым в форме плотных флюидных состояний, а не аналогия

жидкости с разреженным газом. Однако в дальнейшем область применения модели слабозаимодействующего газа неправомерно расширили, что привело к представлениям о бесструктурности, неупорядоченности жидкости, и отличие ее от газа сводили только к разной плотности.

Однако рентгенографические исследования Стюарта, Данилова с сотр. [189] и их последователей убедительно доказали существование локальной упорядоченности молекул жидкости. Жидкость стали рассматривать как разупорядоченное твердое тело, в котором продолжает существовать ближний порядок, в то время как дальний, характерный для твердого состояния, нарушен тепловым движением. Указанный подход наиболее полно был развит Френкелем [1151]. В рамках этих представлений многие экспериментальные факты получили простое объяснение. Они стимулировали исследование кинетических явлений в различных областях физической химии растворов. Однако и этот подход не является строгим. Представления о квазикристалличности жидкости не вытекают из данных эксперимента, а сам термин включает в себя широкий круг понятий (размытую тепловым движением регулярность в расположении атомно-молекулярных частиц, микрокристаллическую гетерогенную структуру, кластеры, рои и т. п.). Квазикристалличность такое же неприемлемое понятие, как и бесструктурность. Одним из первых борьбу с этими представлениями начал Бернал, который пришел к выводу, что ближний порядок в жидкости существенно отличается от того, каким его можно было бы представить по аналогии с кристаллическим состоянием [190].

Таким образом, не следует буквально понимать близость жидкого и кристаллического состояний. Жидкость, как плотная нерегулярная структура, более своеобразна, чем допускается квазикристаллическими представлениями. Она имеет многочисленные и подвижные локальные молекулярные образования (ассоциаты). Ближний порядок в жидкости существенно отличается от такового в кристалле. В ней более благоприятны условия для обмена энергией и молекулярных перестроек. Эти и другие выводы для простых жидкостей подробно рассмотрены в обзоре [191].

Исходя из особенностей жидкого состояния, рассмотрим понятие о структуре жидкости; выделим при этом два аспекта: геометрический и силовой. Первый из них описывает взаимное расположение частиц в растворе и характеризуется числами координации, значениями координатных углов, задающих взаимную ориентацию, и т.п. Второй из них связан с потенциальной энергией межчастичного взаимодействия и отражает энергетическую неравновесность различных построений.

Структуру жидкости следует рассматривать как единую систему имеющую смысл начиная с некоторого элементарного объема, содержащего минимальное, предельное количество вещества (число частиц 10^{13} и более, где распределение их подчиняется законам статистики). Дальнейшее увеличение числа частиц при сохранении постоянства внешних условий общей структуры не меняет.

Исходя из вышесказанного, можно дать следующее определение структуры жидкости:

под структурой жидкости (ее химической организацией) понимают статистическую упорядоченность взаимодействующей x атомно-молекулярных частиц в элементарном объеме при заданных условиях, характеризующуюся определенными ближним и дальним окружением относительно выбранной частицы, природой мел частичных взаимодействий и степенью их связанности.

Для изучения структуры растворителей служат как теоретические, так и экспериментальные методы исследования. В первом случае используют два подхода — «формально строгий» и «модельный».

Формально строгий метод основывается на принципах статистической механики и приводит к строгим выражениям для молекулярных функций распределения, а через них — к уравнениям для расчета термодинамических свойств. В выражении для молекулярных функций распределения входит потенциал взаимодействия частиц, о котором мало что известно даже в случае парных взаимодействий для простых систем. Поэтому использование этого подхода требует применения того или иного модельного потенциала (строгость становится формальной).

Модельный подход основан на определенном выборе той или иной физической модели жидкости, при помощи которой получают выражение для статистической суммы, а через нее уравнения для расчета термодинамических свойств. Модельный подход также ограничен. Во-первых, согласие результатов каких-либо свойств с экспериментом не доказывает правильности выбранной модели. Такое же хорошее согласие может быть достигнуто с помощью другой модели (даже противоположной первой). Во-вторых, параметры модели оцениваются по экспериментальным данным, в связи с чем даже хорошее совпадение результатов расчета с экспериментальными данными не служит критерием истинности модели. В-третьих, в принципе нельзя построить модель структуры жидкости, адекватной ее реальной структуре.

В 70-е гг. наметился отход от моделей и все большее значение приобретают методы молекулярно-динамического моделирования. Наибольшее значение здесь имеют методы: машинного эксперимента—Монте-Карло (МК) [192] и молекулярной динамики (МД) [193]. Метод МК используют, как правило, для расчета равновесных свойств вещества, метод МД применим также для определения транспортных свойств.

При детальном изучении структуры вещества метод МД имеет преимущества перед методом МК. Это связано с тем, что получаемые во времени конфигурации частиц ближе к реальным, чем реализуемые путем случайного перемещения частиц. В методе МК машина просчитывает набор равновесных конфигураций системы, вероятность перехода между которыми задается больцмановским фактором $\exp(-U/kT)$, и позволяет выбрать из них наиболее оптимальную. Начальная конфигурация выбирается произвольно. В методе МД машина путем численного интегрирования уравнений движения при выбранном потенциале взаимодействия для заданного числа частиц определяет траекторию их движения.

Оба метода ограничены из-за необходимости использования потенциала взаимодействия, точный вид которого неизвестен. Имеются трудности при рас-

чете систем с большим числом частиц. В настоящее время при расчете методами МК и МД используют системы с числом частиц от сотен до нескольких тысяч, что примерно на десять порядков ниже допустимого (число частиц в элементарном объеме) и приводит к игнорированию энтропийного фактора. Машинные методы интересны для выяснения деталей энергетики ближнего и дальнего окружения частиц в таких системах (кластерах). Распространение полученных выводов на реальные системы без специальных оговорок неправомерно. Вместе с тем машинный эксперимент должен и дальше играть роль промежуточного звена между теорией и реальным экспериментом.

Рассмотрим возможности некоторых наиболее важных экспериментальных методов исследования. Рентгенографические относятся к наиболее прямым методам. Они основаны на определении интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и вычисления на ее основе так называемых функций радиального распределения (ФРР), которые в свою очередь позволяют найти межъядерные расстояния, углы между ними и др. Следует отметить, что обработка рентгенограмм для жидкостей дает надежные сведения о среднем числе соседей в первых координационных сферах (ближнем окружении) и о положении этих сфер (слоев), но выяснение более тонких деталей структуры наталкивается на неоднозначность метода, так как ФРР трансформирует пространственное распределение атомно-молекулярных частиц в сглаженную одномерную функцию. Это принципиально ограничивает возможности применения метода для расшифровки структуры ближнего порядка в жидкости. Двум существенно различающимся конфигурациям могут соответствовать практически мало отличающиеся ФРР.

Радиофизические методы позволяют исследовать структуру многоатомных растворителей. На основе высокочастотных измерений диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь удалось получить количественную информацию о характере теплового движения частиц в некоторых многоатомных растворителях и растворах. Среди этих работ следует отметить исследования структуры полярных жидкостей и растворов на базе измерения температурных зависимостей статической диэлектрической постоянной. Основные результаты их обобщены Шапароновым [194]. Недостаток этих методов — применимость их только к полярным жидкостям и возможность различной интерпретации результатов.

Информация о структуре растворителей и растворов, а также картина теплового движения в них может быть получена при помощи оптических методов исследования (релеевское рассеяние, спектры комбинационного рассеяния, спектры поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях и др.). В этом направлении выполнены работы, позволяющие судить об образовании межмолекулярных водородных связей, гидратируемости ионов, их координации, ассоциации и т. п. Оптические методы исследования относятся к числу наиболее надежных, хотя зачастую они при расшифровке не дают однозначных выводов.

Ценные сведения о структуре растворителей и растворов дает метод исследования изотопных эффектов в жидких растворах, основанный на изучении влияния масс ядер и энергии атомных и молекулярных колебаний на энергию

межмолекулярного взаимодействия в растворах. Он позволяет изучать гидратацию ионов в водных растворах [100, 195].

Одним из методов исследования структуры многих растворителей и растворов является ультразвуковой метод [196]. Однако в данном случае отсутствует строгая теория, связывающая скорость распространения ультразвука в жидкостях с составом и строением их молекул.

Перспективен для исследования структуры растворителей и растворов метод магнитного резонанса [197]. Особенно хорошо разработана методика протонного магнитного резонанса, который в первую очередь применяют при исследовании состояния воды в водных растворах. За последнее время появилось много работ, посвященных исследованию этим методом структуры неводных и смешанных растворителей, а также их электролитных растворов. Для изучения структуры растворителей успешно применяют метод спинового эха. Он отличается от обычного способа наблюдения сигналов ЯМР тем, что радиочастотное электромагнитное поле воздействует на образец не непрерывно, а импульсами. Достоинством этого метода является то, что он позволяет относительно легко измерить абсолютное значение времен релаксации и изучать самодиффузию в воде и других жидкостях. Результаты изучения структуры растворителей методом магнитного резонанса хорошо согласуются с результатами других методов исследования. Однако они не относятся в обсуждаемом плане к числу прямых.

Большой интерес представляют термодинамические методы. Особенностью их является то, что они позволяют достаточно четко проследить за структурными изменениями растворителей при изменении внешних факторов (температуры, давления), природы добавок, состава и т. п. На основе термодинамических данных могут быть охарактеризованы некоторые особенности структуры жидких растворителей — координация частиц, взаимное расположение молекул растворителя ближнего окружения и др. Однако конкретную модель структуры жидкости только на основе термодинамического подхода построить невозможно. Применение структурных представлений в этом случае требует точки отсчета - выбора модели структуры и заданных условиях. Затем, используя термодинамический метод, позволяющий проследить за структурными изменениями, можно делать конкретные выводы о строении растворителей при других условиях.

Из рассмотренного материала следует, что ни один из существующих методов исследования не дает полной информации о структуре растворителей и растворов. Достаточно определенно этот вопрос может быть решен лишь в разумном сочетании результатов различных методов исследования. Наряду с ограниченностью самих методов, большим недостатком их является произвол в интерпретации полученных данных. Здесь, как нигде, справедливы слова Менделеева, что «...лишь с изучением многих свойств растворов можно будет сделать уверенное суждение об их химическом строении». В связи со сказанным важное значение имеет разработка модельных представлений о структуре растворителей и растворов.

Свойства, строение молекул и структура растворителей

В литературе отсутствует единая классификация растворителей, но обычно их рассматривают по классам химических соединений. Однако такой подход не позволяет понять сходства и различия растворителей разных классов. Поэтому их классифицируют на основе тех или иных физических и химических свойств. Известны классификации по физическим константам, кислотно-основным свойствам, по способности к комплексообразованию, образованию водородной связи, донорно-акцепторной способности и др. [108, вторая ссылка;

198].

Для исследования сольватации особое значение имеют растворители, характеризующиеся специфическим взаимодействием с растворенным веществом. Рассмотрим наиболее важные из них более подробно.

Вода. Вода — одно из наиболее важных веществ, которое благодаря своеобразию физических и химических свойств, определяет характер физического и биологического мира [199]. Своеобразие многих из этих свойств связано с особенностями строения молекул воды и ее структурой. Основные сведения о свойствах воды можно найти в монографиях, например [200, 201].

Интересно рассмотреть строение самой молекулы воды, распределение в ней электронной плотности, поскольку именно эти свойства определяют энергетику гидратации ионов. Спектроскопическими исследованиями воды в паробразном состоянии найдено, что молекулы воды нелинейны. Ядра атомов молекулы воды образуют равнобедренный треугольник с двумя протонами в основании и кислородом в вершине. Причем угол связи Н-О-Н для низшего колебательного уровня равен $105^{\circ} 03'$, а межъядерные расстояния ОН и Н—Н равны 0,09568 и 0,154 нм [200, 201]. Правильное истолкование свойств воды возможно только на основе изучения строения электронного облака ее молекулы. Молекулы воды в этом плане описывают при помощи электростатических моделей и моделей, основанных на теории молекулярных орбиталей, распределения электронной плотности, использования точных волновых функций и расчетов физических свойств [143, *W. Wood*]. Наиболее реальна из них четырехполюсная модель Бьеррума [12, 202], согласно которой электрические заряды молекулы воды расположены в вершинах тетраэдра. Два отрицательных полюса созданы избытком электронной плотности в местах расположения неподеленных пар электронов, а два положительных — ее недостатком в местах расположения протонов. При этом строение электронного облака молекулы воды не зависит от ее изотопного состава.

Описанная модель согласуется с моделями, полученными на основе теории молекулярных орбиталей, распределения электронной плотности и др. Тетраэдрическая направленность в размещении электрических зарядов связана с распределением электронной плотности на четырех гибридных sp^3 -орбиталях. В подобной тетраэдрической конфигурации угол Н—О—Н должен быть равен 109° . Уменьшение этого угла примерно на 4° обусловлено различием в отталкивании электронных пар на связывающих и несвязывающих орбиталях. sp^3 -Гибридизация изменяет также пространственное расположение тех пар электронов кислорода, которые не принимают непосредственного участия в образовании химической связи в молекуле воды. Они располагаются на противополо-

ложной стороне атома кислорода таким образом, что в целом заряды расположены в вершинах тетраэдра.

Жидкая вода характеризуется значительными силами межмолекулярного взаимодействия за счет водородных связей, приводящим к ассоциации и особой структуре.

Отправным моментом в изучении структуры воды явилось установление тетраэдрического окружения ее молекулы [116]. Исследования ФРР электронной плотности [200, 203] подтвердили этот вывод.

Представления о тетраэдрическом окружении молекул воды приводят к выводу о высокой ажурности ее строения и наличия в ней пустот. Размеры пустот равны или превышают размеры молекул воды. Это позволило Самойлову [204] выдвинуть идею о заполнении пустот тетраэдрических локальных молекулярных образований молекулами воды. Физическая возможность самого заполнения связана с представлениями Фрэнка и Квиста [205] о «гидрофобизации» молекул воды в пустотах таких образований (ассоциатов) вследствие трудностей образования в них направленных связей за счет высокой симметрии поля.

Следует отметить, что для понимания структуры жидкой воды важное значение имеют представления Попла [206] об изгибе водородных связей. Большой интерес представляют также идеи Фрэнка [207] о кооперативном характере возникновения и разрушения системы водородных связей в воде.

Из сказанного следует, что в жидкой воде мы имеем дело с молекулами, находящимися в различных состояниях: в составе локальных молекулярных образований, их пустотах и с нарушенными водородными связями. Выбор той или иной комбинации состояния молекул создает определенные модельные представления о ее структуре. Для создания правильного геометрического образа структуры требуется выделение ее характерных признаков из множества мгновенных состояний, возникающих за счет теплового движения.

К настоящему времени предложены самые разнообразные модели структуры, начиная с простейших ассоциатов, льдоподобных моделей и кончая чрезвычайно сложными, сходными со структурой полипептидов и полинуклеотидов — бесконечно и беспорядочно разветвленный гель с быстро возникающими и исчезающими водородными связями. Обзор их можно найти в работах [12, 48, 200-202, 208].

Однако имеющиеся модели жидкой воды - это лишь известное приближение к действительности. В принципе нельзя построить модель структуры жидкости, адекватной ее реальной структуре. Многочисленные конкретные модели структуры воды имеют лишь ограниченное значение и здесь не обсуждаются.

Для создания геометрического образа структуры необходимо найти способ выделения характерных признаков из множества мгновенных конфигураций, возникающих в процессе теплового движения. Подход Ван-дер-Ваальса предполагает, что при отсутствии или наличии слабых межмолекулярных взаимодействий молекула испытывает жесткие упругие столкновения с молекулами своего окружения. Между столкновениями молекула движется свободно и характеризуется длиной свободного пробега. При наличии взаимодействия суще-

ственны мягкие столкновения, которые приводят к извилистости пути движения молекулы между двумя последовательными жесткими столкновениями.

В основе подхода Френкеля лежит другой механизм теплового движения. Предполагается, что молекула колеблется около временного положения равновесия, а затем скачком перемещается в другое положение (см. раздел III.1). При этом величина скачков близка к среднему расстоянию между соседними молекулами. Здесь важны период колебаний и среднее время пребывания около временного положения равновесия.

Для построения геометрического образа структуры используются оба из указанных подходов.

В масштабе времени [200, 209] различают:
мгновенную, или I-структуру —

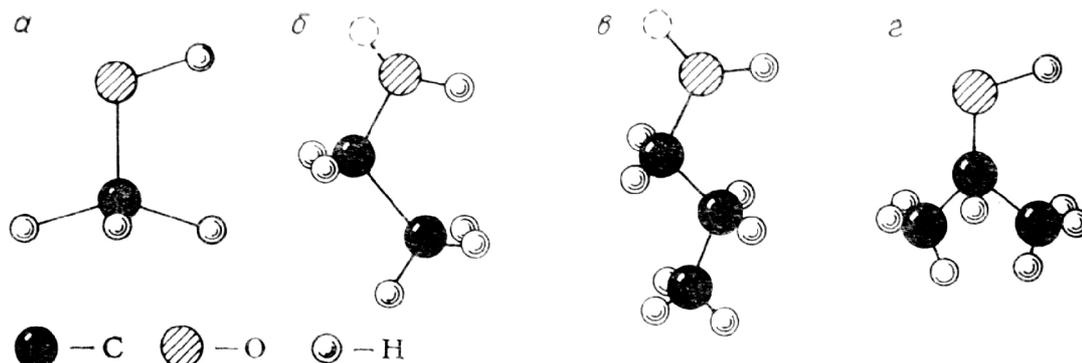
$$\tau_{\text{измер}} < \tau_{\text{кол}}$$

колебательно-усредненную, или V-структуру -

$$\tau_{\text{кол}} < \tau_{\text{измер}} < \tau_{\text{пост}}$$

диффузионно-усредненную, или D-структуру

$$\tau_{\text{измер}} > \tau_{\text{пост}}$$



IV.1. Модели молекул метанола (а), этанола (б), пропанола (в) и изопранола (г).

Для промежутков времени порядка 10^{-10} с воде присуща V-структура. По сути дела V-структура — это сугубо локальная характеристика жидкости, отражающая усредненную картину расположения молекул в ближайшем окружении вокруг произвольно выбранной молекулы за период времени, включающей приблизительно тысячу молекулярных осцилляций вблизи временного положения равновесия. Для жидкой воды понятие V-структуры играет фундаментальную роль, поскольку вода, как никакая другая жидкость, должна характеризоваться широким спектром V-структур.

Усреднение по всем локальным структурам дает картину строения жидкости, называемую диффузионно-усредненной, или D-структурой. Такое усреднение может быть выполнено во времени. В этом случае следует рассматривать D-структуру в ближайшем окружении данной молекулы в течение промежутков времени (10^{-8} сек), за которое совершается большое число вращательных переориентации и трансляционных перемещений молекул. С другой стороны,

можно рассматривать D-структуру как результат усреднения локальных V-структур по всему пространству, занимаемому жидкостью.

С позиций статистической механики оба метода эквивалентны, однако, два этих подхода несколько различаются возможностями машинного моделирования жидких систем. D-Структура может быть описана с помощью ФРР. Экспериментальными методами, позволяющими получить необходимую информацию о ФРР, являются рентгенография и нейтронография. К теоретическим относятся метод интегральных уравнений и метод машинного моделирования. Следует отметить большое преимущество экспериментальных способов нахождения ФРР, так как они не требуют знания потенциала взаимодействия молекул, о котором для воды известно все еще мало. Из ФРР воды следует, что структура воды является приблизительно тетраэдрической и весьма ажурной — среднее число ближайших соседей составляет 4,4, что отличается от соответствующего значения для льда. Вид ФРР воды сохраняет все основные особенности до весьма высоких температур (выше 373 К), что говорит о сохранении основных особенностей структуры воды и при повышенных температурах.

Метод МК для воды использован в работах [210, 211], а расчеты по МД систематически проводят Стилинджер и Рамано [212]. Основные выводы о строении воды, полученные разными авторами на основе расчетов совпадают. Макроскопическая D-структура воды является результатом наложений большого числа локальных V-структур, а V-структура в воде представляет собой приблизительно тетраэдрические сетки водородных связей, топология которых не совпадает ни с одной из предложенных моделей. Но данным эксперимента [243] и теоретических расчетов можно сделать вывод, что наиболее близким к действительности является представление о структуре воды, как о статистически упорядоченной трехмерной сетке водородных связей.

Вышесказанное позволяет под структурой жидкой воды понимать статистическую упорядоченность ее взаимодействующих молекул в элементарном объеме при заданных условиях, которая проявляется в образовании сетки водородных связей и имеет ряд характерных особенностей (тетраэдричность расположения ближайших соседей, наличие пустот с частичным заполнением молекулами воды; разная степень связанности ее молекул, кооперативный характер водородной связи и др.).

Одноатомные спирты. Строение молекул одноатомных спиртов — широко распространенных растворителей - изучалось в работах [36, 214]. Основные характеристики их приведены в табл. IV.1.

Модели, приведенные на рис. IV.1, позволяют заключить, что молекулы рассматриваемых спиртов можно рассматривать как тетраэдры, в центре которых расположены атомы углерода, а в вершинах — атомы водорода, углеводородные радикалы и гидроксильные группы. Физической основой такого окружения атома углерода является тетраэдрическое расположение его гибридных sp^3 -орбиталей, принимающих участие в образовании химических связей.

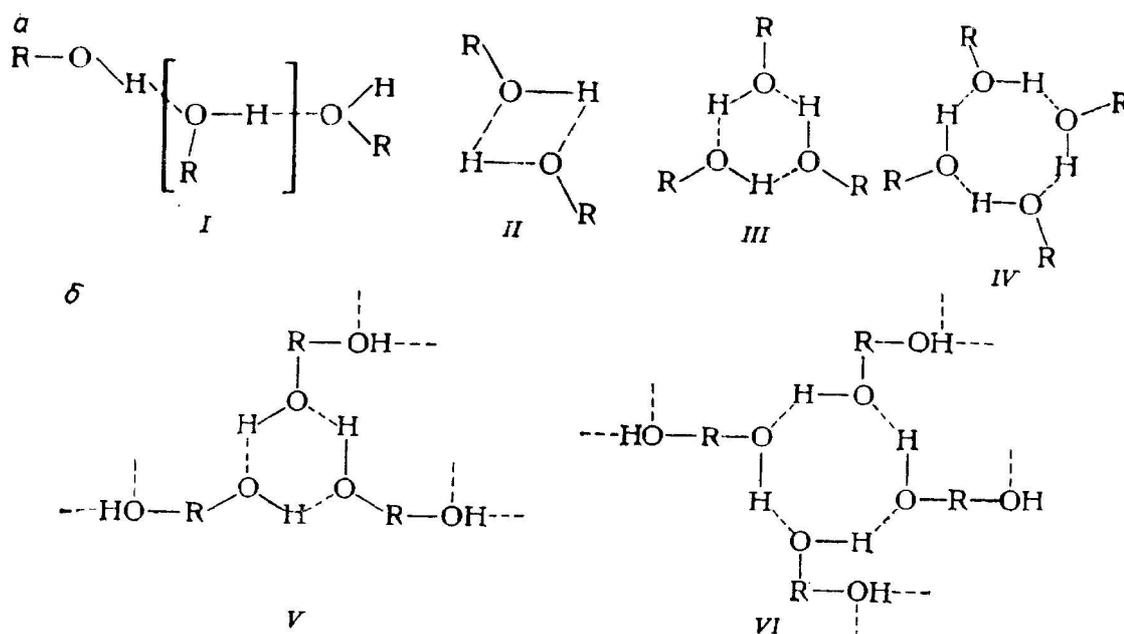
Спектроскопические исследования [215] показали, что одноатомные спирты, начиная с этанола, могут образовывать поворотные изомеры, так называемые *транс*- и гош-изомеры. В первом случае для нормальных спиртов гид-

роксильная группа находится в одной плоскости с углеродным скелетом, во втором — она повернута к нему на 120° .

ТАБЛИЦА IV. 1. Межъядерные расстояния и валентные углы в молекулах некоторых одноатомных спиртов

Фрагменты молекулы	Спирты			
	метанол	этанол	пропанол	пропанол-2
<i>Межъядерные расстояния, нм</i>				
O-H	0,0937		0,0956	0,0937
C-H	0,109.3	0,1090	0,1096	0,1090
C-O	0,1434	0,148	0,1434	0,1400
C ₂ -C ₁	—	0,154	0,1526	0,1550
C ₃ -C ₂	—	—	0,1526	0,1550
<i>Валентные углы</i>				
COH	105° 56'		109° 56'	105°
CCO	—	109°32'	—	106° 6'
CCC	—	—	109°28'	112° 24'
HCH		109°30'	--	(метил) 109° 16'
метилен				(метил) 108° 19'
CCH	—	—	—	110° 36'
метилен				(метил) 110°36'

В молекуле спиртов атом кислорода обладает двумя неподеленными парами электронов, что обуславливает значительную полярность их молекул. Распределение зарядов в рассматриваемых спиртах обсуждено в работе [216].



IV.2. Основные элементы структуры одно- (а) и многоатомных (б) спиртов:

I — линейный ассоциат; II — циклический димер; III, V — циклические тримеры; IV, VI — циклические тетрамеры.

Рентгеноструктурные исследования жидких одноатомных спиртов впервые были выполнены Стюартом и Морроу [217]. На основании этих данных Захариазен [218] рассчитал кривые радиального распределения электронной плотности для метанола и нонанола, а также предложил модель, согласно которой молекулы спирта за счет водородных связей ассоциированы в цепочки с неплоскостным расположением атомов (рис. IV.2). К аналогичным результатам пришли Остер и Кирквуд [219]. Расчет по кривым радиального распределения привел к следующим значениям координационных чисел в структуре спиртов: 2 — метанол и этанол; 3, 2 — пентанол; 3, 5 — гептанол и 5, 3 — дециловый спирт [220]. Об этом свидетельствуют и результаты других работ.

В работах [215, Л. Н. Иманов; 221] установлено, что кроме цепочечных ассоциатов, одноатомные спирты могут образовывать циклические ассоциаты: циклические тримеры и тетрамеры для метанола и димеры для других спиртов (рис. IV.2).

Степень ассоциации, состав и форма ассоциатов зависят от различных факторов. Степень ассоциации спиртов снижается с увеличением молекулярной массы спиртов, т. е. для них характерен так называемый эффект утяжеления [14, 48]. Физическая сущность его связана с ослаблением водородной связи как за счет стерического фактора, так и за счет тепловых колебаний частиц. В том же направлении, что и эффект утяжеления, действуют повышение температуры и добавки некоторых неполярных веществ. Действие эффекта утяжеления проявляется также в том, что с ростом молекулярной массы спиртов структура их становится все более плотной. Об этом свидетельствует уменьшение коэффициента термического расширения одноатомных спиртов при переходе от метанола к бутанолу [222]. На степень ассоциации спиртов непосредственное влияние оказывает изомерия спиртов (разветвленность углеводородного радикала). Так, для изомерных спиртов она несколько меньше, чем для нормальных [221, B. Singh]. С увеличением числа молекул спирта в ассоциате увеличивается вероятность перехода линейных ассоциатов в циклические.

При рассмотрении структуры жидких одноатомных спиртов необходимо учитывать взаимодействие между неполярными углеводородными радикалами за счет вандерваальсовых сил. Как показано в работе [223], энергия такого взаимодействия близка к энергии водородной связи между молекулами спиртов или превышает ее.

В работе [224] сделана попытка создания машинной модели жидких метанола и этанола. Расчеты показывают, что молекулы спиртов ассоциированы в изогнутые разветвленные цепи и внутримолекулярное вращение не оказывает существенного влияния на структуру.

Иной подход к структуре одноатомных спиртов предложен в работах Тарасова с сотр. [225], в которых ее рассматривают как трехмерную статистическую упорядоченность. В локальных молекулярных образованиях молекулы спиртов связаны жесткими водородными связями. Молекулы спиртов разных

образований связаны вандерваальсовыми силами. Однако и в этом случае мы имеем дело с цепными и слоистыми структурами, обуславливающими структуру спиртов по сравнению со структурой воды.

Одноатомные спирты и вода существенно различаются по энергии водородной связи. По данным Полинга [9], энергия водородной связи для воды составляет 18,8, а для метанола и этанола 25,9 кДж-моль⁻¹. Если учесть, что в воде на одну молекулу приходится две водородные связи, а в спиртах только одна, то станет совершенно очевидным большая прочность структуры воды.

Отличительная черта одноатомных спиртов — более плотно-упакованная структура их по сравнению с водой.

Многоатомные спирты. Строение молекул многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными изучено хуже. Данные для этиленгликоля и глицерина приведены в табл. IV.2 [2261].

Молекулы многоатомных спиртов (гликолей) могут образовывать поворотные изомеры, причем наиболее вероятна гош-форма [227]. Однако при повышении температуры для этиленгликоля равновесие между изомерами смещается в сторону образования *транс-формы* [228]. Особенности строения их молекул определяют специфику структуры многоатомных спиртов в жидком состоянии.

Молекулам многоатомных спиртов из-за наличия двух и более гидроксильных групп свойственно образование двух типов водородных связей: внутри- и межмолекулярной. Внутримолекулярные водородные связи изучены в работах [227—231]. На основе рассчитанных энергий водородной связи в работе [229] делается вывод, что в ряду изомерных бутиленгликолей прочность ее уменьшается в ряду: 1,4- > 1,3- > 1,2- и 2,3-бутиленгликоль, в то время как расстояние О...Н в этой же последовательности увеличивается. Авторы считают, что энергия образования внутримолекулярной водородной связи в этих соединениях сильно зависит от геометрического фактора. В 1,4-изомере — семи-членное кольцо, в 1,3-изомере — шестичленное, в 1,2- и 2,3-изомерах — пяти-членные кольца. Увеличение расстояния между гидроксильными группами с увеличением длины углеводородной цепи уменьшает вероятность образования внутримолекулярной водородной связи [229].

ТАБЛИЦА IV. 2. Межъядерные расстояния и валентные углы в молекулах некоторых многоатомных спиртов

Фрагменты молекулы	Спирты		Фрагменты молекулы	Спирты	
	Этиленгликоль	Глицерин		Этиленгликоль	Глицерин
<i>Межъядерные расстояния, нм</i>			<i>Валентные углы</i>		
О—Н	0,097	0,096	СОН	-	107—109°
С—Н	0,108	0,1083	ССО	109°30'	109° 18'
С—О	0,143	0,143	СОС	—	109° 18'
С—С	0,154	0,152			

В работе [230] из ИК-спектров многоатомных спиртов $[\text{HO} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}]$, где $n = 2-6$ и с использованием литературных данных делается вывод, что образование внутримолекулярной водородной связи наиболее выгодно для 1,4-бутиленгликоля. Найдено также [230, 231], что у этиленгликоля при 298,15 К за счет образования водородной связи между соседними гидроксильными группами происходит выигрыш в изменении энтропии. Вследствие этого этиленгликоль содержит наибольшее число циклических структур.

Многоатомные спирты, имеющие три гидроксильные группы, могут образовывать две внутримолекулярные водородные связи, но доля связанных за счет их гидроксильных групп в трехатомных спиртах меньше, чем у двухатомных [232].

Несмотря на важную роль внутримолекулярных водородных связей в многоатомных спиртах, их структура в жидком состоянии определяется в основном образованием межмолекулярных водородных связей (см. рис. IV.2). Наличие в многоатомных спиртах двух или более гидроксильных групп приводит к тому, что в жидком состоянии в них образуется статистически упорядоченная пространственная сетка водородных связей [28, 233, 234]. Плотность их в этиленгликоле и глицерине в полтора — три раза больше, чем и одноатомных спиртах [48]. Авторы работы [233] указывают, что у этиленгликоля степень разветвленности водородных связей, больше чем у воды, однако энергия этих связей меньше.

Тепловое движение молекул, разрывая или искажая водородные связи, ведет к локальному ослаблению межмолекулярных сил, но подобие динамически подвижной пространственной молекулярной сетки сохраняется [48]. Согласно выводам [234], сделанным на основании исследований диэлектрической проницаемости этиленгликоля в интервале 293-423 К, вблизи температуры плавления число водородных связей на молекулу составляет немного меньше четырех. При повышении температуры это число резко уменьшается и около 323,15 К становится равным двум, соответствуя переходу от пространственной к цепочной структуре.

На образование межмолекулярных водородных связей заметное влияние оказывают внутримолекулярные водородные связи. Так, в бутиленгликолях [235] за счет образования внутримолекулярных водородных связей снижается число донорных и акцепторных групп, принимающих участие в образовании межмолекулярных водородных связей. Вследствие чего их способность к образованию таких связей близка к таковой одноатомных спиртов. Молекулы глицерина обладают большим числом донорных и акцепторных групп, в результате чего способность к образованию межмолекулярной водородной связи у них выше.

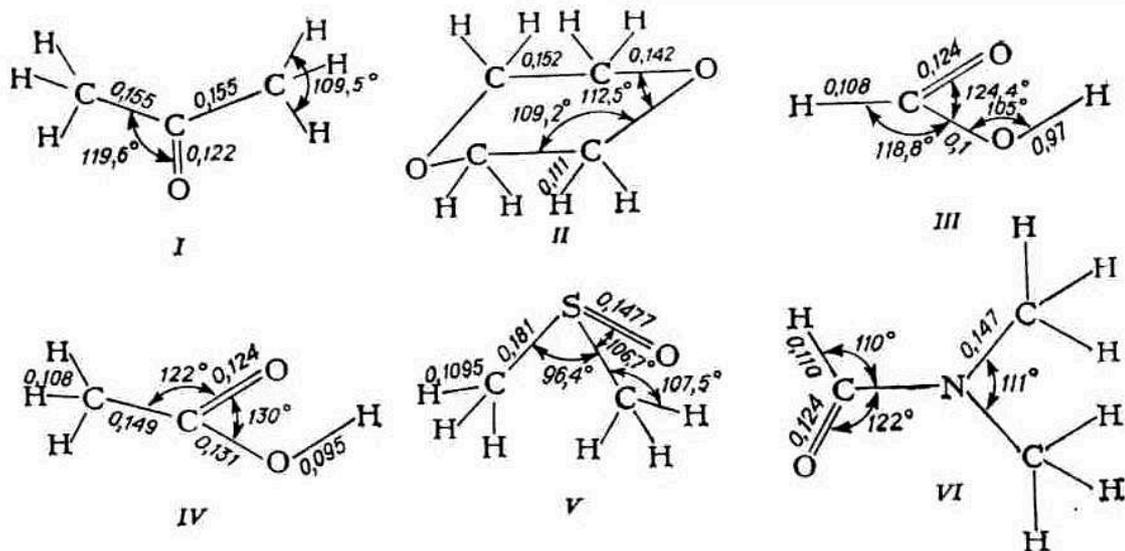
Степень ассоциации многоатомных спиртов, их способность к образованию межмолекулярных водородных связей зависит, как видно из вышесказанного, от многих факторов. В работе [236] рассмотрены некоторые закономерности влияния строения молекул и температуры на ассоциацию в гликолях. Из них следует, что наименее ассоциированы гликоли с прямыми цепями; рост разветвленности углеводородной цепи увеличивает степень ассоциации; при

высоких температурах в случае разветвленной цепи гликоли ассоциируются только за счет одной гидроксильной группы молекулы.

Отметим, что имеются указания на существенную роль межмолекулярных взаимодействий за счет сил Ван-дер-Ваальса [223] на ассоциацию в многоатомных спиртах.

За последнее время в литературе появляется все больше данных, полученных при помощи таких современных методов исследования, как: ИК-спектроскопия [237]; акустическая спектроскопия [238]; определение спектров комбинационного рассеяния [239]; измерение диэлектрической релаксации [194], а также релаксации сдвиговой и объемной вязкости [240], определение спектров корреляции фотонов в жидком глицерине, с помощью аргонового лазера [241] и т. д., которые убедительно свидетельствуют о наличии высокоупорядоченной статистической сетки водородных связей в многоатомных спиртах. Вместе с тем эта сетка заметно отличается от той, которая характерна для жидкой воды: в ней отсутствуют тетраэдрическое окружение молекул ближайшими соседями, пустоты, в которых могут размещаться молекулы растворителя. Сближает эти сетки наличие в локальных молекулярных образованиях трехмерной сетки водородных связей.

Другие растворители. К числу изученных органических растворителей относятся: кетоны; карбоновые кислоты; эфиры; алифатические и ароматические углеводороды и их производные; амины, а также некоторые растворители с особыми свойствами. Из неорганических растворителей изучены: серная кислота, аммиак, перекись водорода, оксиды серы, хлороксиды серы и фосфора и многие др. Сведения об их структуре в жидком состоянии либо недостаточно полны, либо противоречивы. Имеющихся обобщений в этой области недостаточно [194, 242, 243]. Остановимся кратко на тех растворителях, которые изучены в плане обсуждаемых вопросов.



IV.3. Схемы строения молекул ацетона (I), диоксана (II), муравьиной (III) и уксусной (IV) кислот, ДМСО (V) и ДМФА (VI) (расстояние в нм).

Ацетон относится к алифатическим кетонам, в которых существенную роль играет диполь-дипольное взаимодействие. Атом кислорода карбонильной группы, обладая неподеленной парой электронов, проявляет протон-акцепторные свойства. Схема строения молекулы ацетона приведена на рис. IV.3; там же приведены значения межъядерных расстояний и углов [243]. В ацетоне из-за отсутствия активных протон-донорных групп [194] водородные связи между молекулами не образуются. Считается, что при 283,15 К в ацетоне полностью отсутствует межмолекулярная ассоциация [194, 244]. При более низких температурах она возможна за счет антипараллельной ориентации диполей [194].

Муравьиная и уксусная кислоты представляют собой растворители, в которых существенную роль играют межмолекулярные водородные связи. Особенности указанных кислот определяются строением их молекул (см. рис. IV.3); значения межъядерных расстояний и углов для этих кислот взяты из работы [245]. На основании ИК-, ЯМР-спектров и дифракции электронов [246] показано, что в газообразном состоянии муравьиная кислота находится преимущественно в форме циклических димеров. Исследование ИК-спектров жидкой муравьиной кислоты не дало однозначного ответа о ее структуре [247]. Однако предполагается, что в жидком состоянии имеются линейные ассоциаты из молекул кислоты. Фактор ассоциации муравьиной кислоты равен 3,6 при 293,15 К. Она обладает как протон-донорными, так и протон-акцепторными свойствами.

В газообразном состоянии уксусная кислота также находится главным образом в виде димеров [248]. В жидкой фазе уксусная кислота образует сложную смесь кольцевых димеров, мономеров и цепочечных ассоциатов, находящихся в динамическом равновесии [249].

1,4-Диоксан — это представитель класса эфиров. Схема строения его молекулы приведена на рис. IV.3; там же даны межъядерные расстояния и углы [250]. В растворе и в парах 1,4-диоксан существует исключительно в виде крестовидной конформации. Исследования методом релеевского рассеяния света [251] привели к выводу, что в жидком диоксане имеются мономеры, димеры, тримеры. Соотношение между ними существенно зависит от температуры. Образование ассоциатов связано с возможностью образования между молекулами слабой водородной связи [252].

За последние годы, наряду с типичными органическими, широкое распространение получили растворители с особыми свойствами. Среди них заметное место принадлежит так называемым «сверхрастворителям» — диметилсульфоксиду (ДМСО) и диметилформамиду (ДМФА).

ДМСО отличается от ацетона тем, что карбонильный углерод заменен на серу. Это обстоятельство приводит к принципиальному изменению в пространственном расположении атомов и свойств указанных жидкостей. Если молекула ацетона имеет плоскую структуру, то ДМСО обладает пирамидальным строением [253] (см. рис. IV.3). В вершине пирамиды находится атом S, высота ее 0,0706 нм. Поскольку атом серы имеет наименьший вибрационный эллипсоид, то центр тяжести ляжет недалеко от него [253]. Однозначного мнения о характере связи S—O не существует. Методом ИК-спектроскопии найдено, что она имеет наполовину ионный и наполовину ковалентный характер [254]. Для

молекул ДМСО по сравнению с ацетоном характерна более сильная донорная способность [255]. В молекуле ДМСО имеется два акцепторных центра — атом кислорода с наивысшей электронной плотностью и экранированный атом серы [256]. Координация ДМСО окружающими молекулами осуществляется через кислород [257]. ДМСО относится к сильно ассоциированным жидкостям [258]; характер ассоциации может быть разным [259]. При этом наиболее вероятно образование циклических димеров. Термодинамические исследования [260] подтверждают представления о ДМСО, как об ассоциированной жидкости.

ДМФА является наиболее интересным представителем амидных растворителей. Особенности их определяются спецификой молекулярной структуры. Химические свойства амидов, несмотря на присутствие группы $C=O$, существенно отличаются от таковых альдегидов и кетонов, в которых эта группа характеризуется высокой химической активностью. Длина связи $C-N$ в амидах (0,134 нм для ДМФА) заметно короче, чем ст-связь $C-N$ (0,1376 нм для формальдегида, 0,147 нм для нитрометана) [261]. Длины связей $C=O$ в амидах и альдегидах близки.

ТАБЛИЦА IV. 3. Физико-химические характеристики жидких растворителей при стандартных условиях
($P = 1,01325 \cdot 10^5$ Па; $T=298,15$ К)

Растворитель	M , у. е.	$T_{кип}$, К	$T_{пл}$, К	ρ , кг/м ³	n	De	μ Д	η
Вода H ₂ O	18,0160	373,15	273,15	997,07	1,3330 (293 К)	78,25	1,86	0,801 (303 К)
Метанол CH ₃ OH	32,042	337,66	175,66	786,75	1,3286 (293 К)	32,70	1,706	0,5445
Этанол C ₂ H ₅ OH	46,069	351,39	158,6	785,22	1,3613 (293 К)	32,70	1,706	1,078
Пропанол C ₃ H ₇ OH	60,096	370,30	146,0	799,50	1,38556 (293 К)	20,33	1,657	2,004
Пропанол-2 (CH ₃) ₂ CHON	60,096	355,55	183,7	785,1 (293 К)	1,3776 (293 К)	18,3	1,65	2,43 (293 К)
Бутанол C ₄ H ₉ OH	74,123	390,6	193,3	809,9 (293 К)	1,3993 (293 К)	17,7	1,66	—
Бутанол-2 (CH ₃) ₂ CHCON	74,123	380,7	165,6	802,7 (293 К)	1,3878 (293 К)	17,24	—	—
Этиленгликоль HO(CH ₂) ₂ OH	62,068	470,9	261,6	1106,6	1,4318	37,7	2,88	17,3
Диэтиленгликоль HOCH ₂ CH ₂ OHCH ₂ OH	106,120	691,2	265	1117,0	1,4472	30,8	—	30
Глицерин HOCH ₂ CH ₂ OHCH ₂ OH	92,094	563	291,2	1258	1,4744	42,4	2,56	94,5
1,2-Пропиленгликоль HOCH ₂ CH ₂ OHCH ₃	76,095	461	223	1032,4	1,4313	29,02	2,25	45,66
1,3-Пропиленгликоль HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	76,095	487,1	241,1	1048,9	1,4396	35,0	2,50	—
1,4-Бутиленгликоль HOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	90,124	503	293	1012,9	1,4420	30,7	2,55	75,6
Ацетон (CH ₃) ₂ CO	58,080	329,39	177,80	785,08	1,35609	20,7	—	0,2954
Муравьиная кислота HCOOH	46,025	373,9	281,40	1219,61 (293 К)	1,37140 (293 К)	56,1	—	1,966
Уксусная кислота CH ₃ COOH	60,052	291,2	289,90	1055,0 (288 К)	1,3720 (293 К)	6,19	—	—
1,4-Диоксан O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₂ O	88,114	374,47	284,95	1033,75 (293 К)	1,42241 (293 К)	2,209	0,45	1,31 (293 К)
ДМСО (CH ₃) ₂ SO	78,133	462	291,70	1095,75	1,4783 (273 К)	46,4	—	2,000
ДМФА (CH ₃) ₂ NCON	173,094	451	237	944,5	1,4269	36,7	3,82	—
Тетраметилсульфон (ТМС, сульфолан) (CH ₃) ₄ SO ₂	120,170	558	301,60	1261,5 (303 К)	1,48181 (303 К)	43,3 (303 К)	—	9,87 (303 К)
Этиленкарбонат (ЭК) (CH ₂ O) ₂ CO	88,066	511	309,6	1320,8 (313 К)	1,4199 (313 К)	89,61 (313 К)	—	1,85 (313 К)
Гексаметилфосфортриамид (ГМФТ, гекса- метанол) [(CH ₃) ₂ N] ₃ PO	179,204	508	280,4	1020,26	1,4570	29,6	-	3,247

Введение в амидную группу формамида вместо атомов водорода двух метильных групп приводит к существенным изменениям свойств амидов. Молекулярное строение ДМФА приведено на рис. IV.3; там же даны межъядерные расстояния и углы [259, 261].

Рентгенографически [262] и электронографически [261] найдено, что конфигурация молекулы ДМФА близка к плоской, причем метильные группы атома азота неэквивалентны: одна из них расположена к группе С—Н ближе, чем другая. Вследствие частичной двоевязанности связи С—N барьер внутреннего вращения вокруг нее сравнительно велик. По данным ЯМР [263] энергетический барьер внутреннего вращения лежит в интервале от 29,3 до 108,9 кДж-моль⁻¹.

Молекула ДМФА имеет три неподеленные пары электронов — одна на атоме азота и две на атоме кислорода; поэтому для ДМФА характерны сильные электрондонорные свойства, причем донором электронов является карбонильный кислород.

Вопрос о существовании ассоциатов в жидком ДМФА до конца не выяснен, а имеющиеся данные противоречивы.

К рассматриваемой группе растворителей относятся также тетра-метилсульфон (ТМС), этиленкарбонат (ЭК), пропиленкарбонат (ПК), гексаметилфосфортриамид (ГМФТ), нитрометан (НМ) и многие другие. Однако обсуждение их здесь нецелесообразно.

В заключение отметим, что указанные выше растворители характеризуются специфическим взаимодействием с растворенным веществом. Физико-химические свойства этих растворителей, приведенные в табл. IV.3, показывают, что они относятся к протонным и дипольным апротонным растворителям. Наиболее характерны для них — наличие несвязывающих неподеленных пар электронов; именно поэтому они представляют особое значение для изучения сольватационных процессов. Протонные растворители содержат группы, способные отщеплять протоны ($-\text{OH}$, $>\text{NH}$, $-\text{SH}$ и др.), и являются донорами протона при образовании водородных связей. Дипольные апротонные растворители обладают высокой диэлектрической проницаемостью и большими дипольными моментами. Они хорошо сольватируют катионы [263] и поэтому растворяют неорганические соли. Существенное значение имеют и другие характеристики растворителей — их донорно-акцепторная способность, полярность и др. [163, 255, 264].

Наряду с индивидуальными растворителями, большой интерес представляет исследование смешанных растворителей и растворов.

Строение и структура растворов

С учетом соображений, высказанных в начале главы, *под структурой раствора (его химической организацией) мы понимаем статистическую упорядоченность сложной равновесной системы растворитель — растворенное вещество - продукты их взаимодействия в элементарном объеме при заданных условиях, характеризующуюся определенными ближним и дальним окружением относительно выбранных частиц раствора разной природы, типом внутри- и межчастичных взаимодействий, степенью их связанности.*

Структуру раствора описывают, исходя из различных концепций [48]. В основе одной лежит идея о доминирующем влиянии структур компонентов раствора. В этом случае выделяется несколько областей, где структура раствора определяется либо структурой чистых компонентов, либо структурой их смеси. В основе другой лежат модельные представления о строении сольватированной частицы (иона) в растворе. Наиболее существенным здесь является признание сольватных образований в качестве первой структурной составляющей в растворе. Оба из указанных подходов являются приближенными, поскольку система не рассматривается как единая, состоящая из взаимодействующих частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия. Вместе с тем использование их плодотворно и позволяет решать многие вопросы теории растворов. Первую концепцию целесообразно использовать для растворов неэлектролитов, вторую — для растворов электролитов.

Строение и структура растворов, а также их свойства зависят в основном от природы растворителя и растворенного вещества, его концентрации, температуры, давления, добавок неэлектролита и некоторых других.

Указанный круг вопросов является чрезвычайно широким. В связи с чем мы остановимся только на тех, которые непосредственно связаны с темой данной книги. Обычно при изучении свойств растворов, в том числе строения и структуры, их подразделяют на две большие группы: растворы неэлектролитов и растворы электролитов.

Растворы неэлектролитов. Из растворов неэлектролитов в первую очередь нас интересуют те из них, которые относятся к числу смешанных растворителей. В этом случае, неэлектролит в свободном состоянии представляет собой жидкий растворитель. Наиболее изученными из смешанных растворителей оказались водные растворы органических веществ и, прежде всего, водные растворы одно- и многоатомных спиртов.

Обсуждению свойств водных растворов одноатомных спиртов посвящены обзоры [4, 48, 242, 265, 266]. Литературные данные показывают, что структура спирто-водных растворов существенно зависит от концентрации спирта, его природы, добавок неэлектролита и электролита, температуры и некоторых других факторов.

Концентрационные зависимости свойств водных растворов одноатомных спиртов позволяют выделить в них, по крайней мере, три области структур: воды, смешанные водно-спиртовые и спирта. В области высоких концентраций воды и спирта преобладают соответственно: структура воды с включенными в нее молекулами спирта и структура спирта с включенными в нее молекулами воды. В области средних концентраций водных растворов одноатомных спиртов происходит, по-видимому, непрерывный переход структуры, характерной для воды, к структуре спирта, которые находятся между собой в динамическом равновесии.

По данным Кертюма [267], молекулы воды легко внедряются в структуру спирта, а это сохраняет неизменность последней в довольно широком диапазоне концентраций. В данной области на диаграммах состав — свойство наблюдаются, как правило, плавные зависимости [4, 48, 265-268]. Водородные связи между молекулами спирта здесь не нарушены, что обусловлено большой энер-

гией водородной связи для спиртов и выравниванием их числа на одну молекулу воды и спирта.

Наличие трех областей связывают с эффектом внедрения молекул спирта в пустоты структуры воды, разрушением тетраэдрической структуры последней и образованием смешанных ассоциатов.

Попадание молекул спирта в пустоты локальных молекулярных образований или между ними вызывают либо стабилизацию локальных образований, либо их перестройку в направлении упрочнения структуры воды. Это явление сопровождается уменьшением коэффициента самодиффузии, диэлектрической релаксации молекул воды, появлением экстремумов на диаграммах состав — свойство (тепловые эффекты смешения, растворимость и др.) [48]. Особенно легко внедряются молекулы метанола, которые, будучи небольшими по размеру, попадая в пустоты локальных молекулярных образований, по-видимому, сохраняют пространственное расположение их молекул. Более крупные молекулы (этанол и др.) приводят к перестройке пространственного расположения молекул локальных образований и к их стабилизации в новом окружении. Причем гидрофильные группы спиртов могут замещать молекулы воды в локальных образованиях. Гидрофобный алкильный радикал может стабилизировать структуру воды не только за счет уменьшения трансляционного движения молекул воды, но и за счет вандерваальсового взаимодействия [269].

Вместе с тем увеличение размеров алкильного радикала сопровождается более существенными перестройками локальных молекулярных образований (разрушение существующих и образование новых), что отражает увеличение разрушающего воздействия молекул спирта на структуру воды при переходе от метанола к этанолу, пропанолу и бутанолу.

В водных растворах одноатомных спиртов их молекулы, находящиеся в составе локальных молекулярных образований могут быть связаны с молекулами воды или спирта водородной связью или гидрофобизованы [205]. Гидрофобизация связана не только с трудностями образования направленных связей, но и с различной их геометрической ориентацией в пространстве (линейные водородные связи у спиртов по сравнению с тетраэдрическими у воды).

Очень важный результат работ [205, 270] — установление двух механизмов попадания добавок неэлектролитов в пустоты структуры воды: внедрения и внедрения-замещения. Первый может быть назван гидрофобным, второй — гидрофильным. Существенным являются также представления о максимальной стабилизации структуры воды добавками неэлектролита [271].

Область составов растворов, в которой в основном сохраняется структура воды, устанавливается экспериментальными методами. Вместе с тем можно с уверенностью полагать, что структура воды сохраняется, по крайней мере, до концентрации спирта, отвечающей максимальной стабилизации структуры воды [272].

Следует отметить, что попытки объяснения экстремальных свойств на кривых зависимостей состав — свойство образованием химических соединений определенного состава не увенчались успехом, поскольку положение экстремума (относительно оси концентраций) зависит не только от природы добавляемого неэлектролита, но и от его концентрации, температуры, введения

третьего компонента и т. п. Тем не менее удалось выделить и изучить ряд гидратов одноатомных спиртов [272]. В водных растворах одноатомных спиртов мы имеем дело с химическими соединениями переменного состава. Адекватным для них является описание на основе структурных представлений.

В области средних концентраций, где реализуются спиртоводные структуры, трехмерная структура жидкой воды переходит в одно- и двумерную структуру спирта.

Область составов водных растворов одноатомных спиртов, в которой в основном сохраняется структура спирта достаточно большая [48, 266]. Это, вероятно, связано с малыми размерами молекулы воды и способностью их образовывать водородные связи. Отметим, что водородная связь вода-спирт прочнее по сравнению с водородной связью вода-вода или спирт-спирт [48, 273].

Границы раздела составов водных растворов одноатомных спиртов с различными структурами существенно зависят от природы спиртов, температуры, добавок электролита и т. д. В простейшем случае увеличение размеров молекул спирта и повышение температуры приводит к ограничению областей существования чистых структур (воды и спирта). Однако это воздействие может осложняться сменой механизмов внедрения и внедрения — замещения, а также структурными перестройками при попадании молекул спирта в локальные молекулярные образования раствора заданного состава [48]. Следует отметить, что действие температуры наиболее эффективно в области малых добавок спиртов и при ее понижении.

Влияние добавок электролитов к водным растворам одноатомных спиртов является довольно сложным и будет обсуждено специально. Зависимость структуры в водных растворах одноатомных спиртов от различных факторов аналогична таковой для индивидуальных растворителей.

Растворы электролитов. Строение, структура и свойства растворов электролитов в воде, неводных и смешанных растворителях во многом зависит от взаимодействия ионов с молекулами растворителя раствора, т. е. от сольватации. Процесс сольватации можно представить уравнением



где R — символ молекулы растворителя; m и k — числа молекул растворителя, изменяющие свои свойства при сольватации иона.

Ион $M_{\text{сольв}}^z$ в общем случае можно представить как

$$M_{\text{сольв}}^z = \{ [M_I^I | (R)_n^{z_1}]_{II} | (R)_{p+l}^{z_2}]_{III} \}, a \quad z_1 + z_2 = z \quad (\text{IV.2})$$

где n — число молекул растворителя, находящихся в непосредственном контакте с ионом; $(p + l)$ — число молекул растворителя в объеме, которые изменяют свои свойства при сольватации ионов; различие между ними наблюдается тогда, когда ион $[M (R)_n^{z_1}]$ ведет себя как единое целое; $I—I$, $II—II$ и $III—III$ — границы раздела между ионом в растворе и растворителем.

Реальная форма иона в растворе может быть представлена как одна из тех, которые соответствуют указанным границам раздела.

Соотношение между числами молекул растворителя и вида сольватации в зависимости от границ раздела представлены в табл. IV.4.

Исследования водных растворов рентгенографическими, оптическими, электрохимическими, термодинамическими и другими методами показывают, что гидратация ионов сопровождается нарушениями упорядоченности структуры воды. Многочисленными экспериментальными данными установлено, что ионы в этом случае по своему действию на молекулы воды в растворе распадаются на две группы. К первой группе относятся, как правило, крупные однозарядные одно- и многоатомные ионы (K^+ , Cs^+ , Br^- , I^- , ReO_4^- , IO_4^- и др.), для которых эффекты разупорядочения структуры воды являются преобладающими. Ко второй группе относятся многозарядные и небольшие однозарядные одно- и многоатомные ионы (Al^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и др.), для которых преобладающими являются эффекты упорядочения структуры воды. Некоторые ионы оказываются очень близкими к границе раздела между этими группами.

Поведение ионов первой группы является необычным и они характеризуются отрицательной гидратацией [4, 48, 109].

На основании исследования рассеяния рентгеновских лучей, инфракрасных спектров, спектров комбинационного рассеяния и некоторых других [110] были установлены два правила: «ионы действуют так же, как температура» и «ионы действуют так же, как давление». Причем ионы первой группы вызывают такие же нарушения упорядоченной структуры воды, что и повышение температуры, ионы второй группы вызывают обратный эффект [4, 48]. При образовании структуры раствора существенны индивидуальные особенности ионов [48, 287].

Структуру раствора описывают, используя различные представления. Одно из них базируется на модельных представлениях о строении сольватированного иона в растворе по уравнению (IV.2). Другое — на основе представле-

ний о доминирующем значении структур компонентов раствора. Указанные подходы не являются взаимоисключающими, а дополняют друг друга.

Первые порции электролита оказывают наибольшее воздействие на структуру растворителя — вокруг ионов формируется структура раствора, определяемая строением сольватированного иона и структурой растворителя. Добавление электролита приводит к последовательному исчезновению структуры чистого растворителя, дальней и частично ближней сольватации. Исчезновение структуры чистого растворителя происходит при концентрациях электролита, отвечающих границе дальней сольватации (ГДС) или границе раздела III-III (см. табл. IV.4).

Таким образом, ГДС отвечает такой концентрации электролита в растворе, при которой все молекулы растворителя входят в состав сольвата (образуют его ближнее и дальнее окружение). Это понятие было введено нами со Зверевым [48, 288] при объяснении результатов термодимических исследований в области разбавленных растворов.

Дальнейшее добавление электролита способствует постепенному исчезновению молекул растворителя в области дальней сольватации. Они участвуют в формировании сольватного окружения вновь появляющихся в растворе ионов. Этот процесс протекает до границы полной сольватации (ГПС). При достижении ее все молекулы растворителя находятся в ближайшем окружении ионов. Это состояние характеризуется границей раздела II-II (см. табл. IV.4).

Следовательно, ГПС соответствует такой концентрации электролита, когда ионы имеют только ближнее окружение. Представления о ГПС были развиты Мищенко и Сухотиным [70, 289]. Концентрация электролита, отвечающая ГПС, определяется суммой координационных чисел катионов и анионов. Для каждого иона в этом случае в формуле (IV.2) $m = n$, а молекулы растворителя R_{p+n} в области дальней сольватации и свободный растворитель R_k отсутствуют. Последующее увеличение концентрации электролита из-за конкуренции ионов за растворитель приводит к тому, что все молекулы растворителя координируются вокруг катионов (в этом случае их сольватация энергетически более выгодна, чем сольватация анионов).

Граница неполной сольватации (ГНС) отвечает границам раздела I-I для анионов и II-II для катионов (см. табл. IV.4). Другими словами ГНС отвечает такой концентрации электролита, при которой один из ионов (катион) имеет ближнее окружение из молекул растворителя, а другой (анион) его не имеет при отсутствии молекул дальнего окружения и свободного растворителя [7]. Дополнительное увеличение концентраций электролита приводит либо к выпадению кристаллосольватов, либо к исчезновению области ближней сольватации для катиона. Следует отметить, что при концентрациях электролита от ГДС до ГПС и особенно ближе к последней, структура растворителя в области ближней сольватации может существенно меняться. Физическая возможность этого связана с тем, что структура растворителя в области ближней сольватации в разбавленных растворах определяется конкурирующим воздействием на эти молекулы растворителя иона и молекул растворителя дальнего окружения. В области концентраций, близких к ГПС, определяющим является воздействие иона, а это приводит к зависимости координационного числа от концентрации

электролита. Отметим, что в реальных системах, т. е. для стехиометрической смеси ионов, из-за влияния ионов на структуру растворителя в области сольватации противоположно заряженного иона, различия их свойств, влияние концентрации электролита на структуру раствора усложняется. Указанные концентрационные границы могут быть размыты [46, с. 52]. Кроме того, возможно введение других границ, аналогичных ГДС и ГПС.

Строение растворов, и, в частности, его структура, существенно зависит от температуры. Не случайно, что Бернал и Фаулер [116] ввели представление о «структурной температуре», равной той, до которой необходимо нагреть растворитель, чтобы достигнуть такого нарушения структуры, какое наблюдается в данном растворе. Ионы с положительной гидратацией понижают структурную температуру воды, а с отрицательной увеличивают.

В свою очередь, как было показано нами с сотр. [4; 46, с. 64; 48, 100], изменение температуры влияет на отнесение ионов к ионам с положительной или отрицательной сольватацией (гидратацией). Причем при определенной температуре («предельная температура») упрочняющее и разрушающее действие ионов на структуру растворителя становится одинаковым. Таким образом, изменением температуры можно влиять на строение растворов, а результаты его использовать для практических целей.

На структуру водных растворов электролитов определенное влияние оказывает и давление. Для них Копелиовичем [290] по аналогии со структурной температурой воды вводится понятие о «структурном давлении» ионного раствора. Структурное давление определяется внешним давлением; при этих давлениях величины потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды в чистой воде и ближайших к ионам, одинаковы и, соответственно, одинаковы частоты трансляционных скачков. По своему действию ионы с положительной гидратацией повышают структурное давление раствора, а с отрицательной - понижают. При таком подходе изменение структурного давления раствора действует в направлении, обратном структурной температуре. Рост внешнего давления также приводит к разрушению структуры воды [291] и, следовательно, к уменьшению разрушающего действия ионов.

В работе [292] показано, что при определенных давлениях наблюдается изменение гидратируемости ионов.

Структура водных растворов электролитов в значительной степени зависит от добавок неэлектролита.

Среди структурных характеристик электролитных растворов особое место занимает координация в области ближней и дальней сольватации ионов. Для выяснения этого вопроса в последние годы эффективно используют самые разнообразные методы исследования, например: рентгенографию [293]; ИК-спектроскопию [294]; ЯМР-спектроскопию [295]; гравиметрию [296]; физико-химический анализ с использованием модельных представлений [297] и многие другие. При этом для катионов с конфигурацией атомов благородных газов установлена независимость координационных чисел от природы растворителя, температуры и концентрации раствора. Эти результаты подтверждают идею о

доминирующем вкладе координационно-ковалентных взаимодействий при координации ионов в области ближней сольватации.

Предполагается, что пространственная конфигурация ближнего окружения ионов M^+ близка к структуре правильного полиэдра - тетраэдра, октаэдра или куба для ионов с координационными числами 4, 6 и 8. Однако результаты работы [296] показывают, например, что при координационном числе катиона, равном 6, для иона K^+ в водных растворах KNO_3 , KCl , KI координация его ближнего окружения вытянутая ромбическая, низкая и вытянутая квадратная бипирамидальная. Характер асимметрии конфигурации ближнего окружения здесь зависит от природы аниона. Подобные отклонения характерны и для многозарядных ионов. Возможность изменения модели ближнего окружения с концентрацией, температурой для водных и неводных растворов показана в работе [293].

Для анионов координационные числа в различных растворителях равны 7-9. Можно считать, что в водных растворах четыре молекулы растворителя взаимодействуют с анионом по типу Н-связей и образуют конфигурацию тетраэдра. Остальные молекулы растворителя располагаются на гранях тетраэдра и удерживаются Н-связями с молекулами воды, образующими тетраэдр. Образование Н-связи галоген-иона с молекулами ацетона и ацетонитрила показано методом ИК-спектроскопии в работе [298]. Различный характер сольватации катионов и анионов в области ближнего окружения в смесях вода-метанол обнаружен на основе данных о зависимости энтропии ионов в растворе от состава смешанного растворителя.

Различными методами определены координационные числа ионов в отдельных областях дальней сольватации [296, 299]. Для I-I-электролитов эти числа в первой области дальней сольватации не превышают 30. Для различных областей дальней сольватации ионов $M(III)$ фиксируются числа 30, 60, 90.

На сольватацию ионов существенное влияние оказывает характер межмолекулярных взаимодействий. В случае диполярных апротонных молекул даже сильные возмущения за счет ион-молекулярных взаимодействий локализуются только в ближнем окружении, в то время как в случае гидроксилсодержащих соединений они распространяются на дальнейшее окружение по цепочке межмолекулярных водородных связей [300]. Следствием этого является то, что числа дальней сольватации в метаноле и муравьиной кислоте (цепочечная ассоциация) больше, чем в этаноле и бутаноле, уксусной кислоте (наличие кольцевых димеров) [182, с. 43].

При исследовании строения и структуры растворов электролитов важное значение имеют меж- и многочастичные взаимодействия ионов и молекул растворителя. Однако строгое описание их либо затруднительно, либо невозможно.

Растворитель при сольватации атомно-молекулярных частиц выполняет двойственную функцию - химического реагента (молекулы растворителя ближнего и частично дальнего окружения) и среды (молекулы растворителя дальнего окружения). Ближняя сольватация частиц теснейшим образом связана с комплексообразованием, хотя эти понятия полностью не перекрываются. Сходство их проявляется в наличии определенной координации, близкой при-

роде межчастичных взаимодействий. Различие - в степени взаимодействия, роли сольватации комплекса и ассоциата, влиянии противоионов, молекул дальнего окружения, добавок, внешних факторов.

При выяснении роли растворителя в сольватационных процессах весьма плодотворными оказываются термодинамические подходы. Наиболее общим методом является сравнительная характеристика реакции, протекающей соответственно в растворе и газовой фазе (в двух разных растворителях, один из которых принят за стандартный). Разница в количественных характеристиках жидко- и газофазной реакций (жидкофазной в разных растворителях), так называемый сольватационный эффект, характеризует различие между ними. Например, разница тепловых эффектов жидко- и газофазной реакций (сольватозэнтальпийный эффект) равна алгебраической сумме тепловых эффектов сольватации исходных реагентов и продуктов реакции ($\Delta\Sigma H_{\text{сольв}}$). Аналогичным путем можно определить сольватотермодинамические, сольватокинетические, сольватоптические и другие эффекты [1].

К числу термодинамических подходов оценки роли растворителя путем сопоставления относится использование таких параметров, как донорно-акцепторные числа, полярности растворителя и т. п. [163, первая ссылка; 264, Ю. Гуриков; 301].

Достаточно общий подход [4, 48], основанный на модельных представлениях о механизме сольватации, рассмотрен последующих разделах.

В заключение отметим, что большим достоинством термодинамических методов является выявление роли растворителя с учетом как энергетического, так и энтропийного факторов.

VI.3. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПРИМЕСЕЙ

Вплоть до последнего времени влияние добавок примесей на термодинамическую характеристику реакций в растворах не привлекло должного внимания исследователей. Тем не менее в качестве растворителей используются не «абсолютно чистые» жидкости, а их растворы с добавками примесей (азот, кислород, вода и др.). При использовании неводных растворителей роль этих добавок возрастает как за счет увеличения растворимости газов по сравнению с водой, так и за счет трудностей их очистки от различных примесей.

Впервые необходимость оценки наличия в растворителе примесного содержания азота, кислорода, воды была показана нами с сотр. в сообщении на III Международной конференции по термодинамике и калориметрии (Баден, Австрия, 1973), где предложено экстраполировать $\Delta H_{\text{рс}}^0$ электролитов на растворитель, не содержащий примесной воды. Позднее в нашей лаборатории были получены термодинамические характеристики в дегазированных растворителях, а именно: тепловые эффекты растворения солей [331, 341, 342]; э. д. с. и термо-э. д. с. [341-343]; растворимости [343]; коэффициенты активности [343] и др. Принципиальный вывод, следующий из этих исследований - зависимость термодинамических характеристик растворов и ионных процессов от содержания примесных добавок.

Имеющиеся данные по влиянию растворенных постоянных газов воздуха (азот, кислород) на тепловые эффекты растворения электролитов [321, 331, 341-342] показывают, что в зависимости от природы электролитов, растворителя и внешних условий эти эффекты могут быть для дегазированных растворителей более или менее экзотермичными по сравнению с недегазированными. Однако делать количественные выводы преждевременно из-за отсутствия достаточного числа экспериментальных данных по ΔH_{pc}^m . Следует, однако, иметь в виду, что различия в тепловых эффектах растворения в этом случае заметно превышает погрешности их определения.

Данные по растворимости хлорида натрия водных растворах одноатомных спиртов при различных температурах [343] показывает, что дегазация приводит к снижению растворимости (рис. VI.5). Можно считать, что растворенные газы воздуха изменяют в растворителе систему водородных связей, способствуя повышению растворимости электролита при прочих равных условиях.

На рис. VI.5, б приведены также коэффициенты активности хлорида натрия в водных растворах этанола во всей области составов [343]. Из него следует, что дегазация приводит к уменьшению коэффициента активности для всех изученных систем. Различие в коэффициентах активности для дегазированных и недегазированных растворов увеличивается с ростом концентрации органического компонента.

Термодинамические характеристики растворения хлорида натрия в водных растворах этанола для дегазированного и недегазированного растворителя приведены на рисунке VI.6. Концентрационные зависимости их изменения показывают заметное влияние растворенных газов воздуха (азот, кислород).

Различия в значениях ΔG_{pc}^m для растворов, содержащих и не содержащих этих газов, увеличивается с ростом концентрации спирта. Сопоставление и анализ данных рис. VI.6 приводит к выводу, что наличие примесных добавок постоянных газов воздуха способствует процессу растворения соли, что согласуется с отмеченным ранее (рис. V.5). Повышение температуры действует в том же направлении.

Весьма существенным является влияние на термодинамические характеристики примесной воды. В работах [321, 341] отмечено, что присутствие воды может заметно исказить получаемые микрокалориметрическим методом экспериментальные результаты по ΔH_{pc}^m и, соответственно, рассчитанные из них стандартные величины. В этих случаях необходим анализ возможных ошибок за счет микропримесей в неводных растворителях.

Данные тензиметрических измерений, указывающие на существенную роль добавок воды на активность растворителя [344], приведены на рис. VI.7. Из него видно, что в растворе NaI в метаноле активность растворителя линейно уменьшается с понижением температуры. Введение в эту систему воды в количестве 0,1% приводит к резкому росту активности растворителя в области температур ниже 273 К; аналогична картина при содержании воды 1,2%.

Следует отметить, что полученные результаты свидетельствуют о том, что в настоящее время мы не имеем термодинамических характеристик раство-

ренных веществ в «абсолютно чистых» растворителях. Справочные данные относятся к растворам с микропримесями. Отнесение их к растворам без микропримеси возможно либо на основе экспериментальных данных для систем с переменным ее содержанием и последующей экстраполяцией на нулевое значение, либо составлением и использованием таблиц соответствующих поправок, учитывающих различия между состояниями растворителя. Этот вопрос является принципиальным и требует разрешения.

В заключение еще раз обратим внимание на то, что при термодинамическом анализе ионных реакций в растворах нельзя связывать изменение термодинамических функций при их протекании только с реагирующими веществами, фигурирующими в уравнениях химических реакций. Необходимо обязательно выяснить роль среды, поскольку изменение термодинамических свойств растворителя при протекании ионных реакций в растворах очень часто являются движущей силой процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Крестов Г. А., Березин Б. Д.* Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1983. 97 с.
2. *Кондратьев В. Н.* Структура атомов и молекул. М.: Физ-матгиз, 1959. 524 с.
3. *Gregory N. W.* — J. Chem. Educ., 1956, v. 33, p. 144.
4. *Крестов Г. А.* — Автореф. докт. дисс. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966. 52 с.
5. *Крестов Г. А.* — Радиохимия, 1963, т. 5, №2, с. 258.
6. *Дей М. К., Селбин Дж.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. 567 с.
7. *Крестов Г. А.* Теоретические основы неорганической химии. М.: Высшая школа, 1982. 295 с.
8. *Гольдшмидт В.* — В сб.: Основные идеи геохимии. Т. 1. М.: Гостехтеориздат, 1933, с. 75.
9. *Paulina L.* The Nature of the Chemical Bonds. London, 1960. 450 с.
10. *Яцимирский К. Б.* Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 251 с.
11. *Крестов Г. А.* — Радиохимия, 1962, т. 4, №6, с. 690.
12. *Крестов Г. А.* Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М.: Атомиздат, 1972. 263 с.
13. *Waber J. T., Cromer D. T.* — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 12, p. 4116.
14. *Лебедев В. И.* Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 156 с.
15. *Годовиков А. А.* Периодическая система Д. И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. 94с.
16. *Ladd M. F. C.* — Theoret. Chem, Acta, 1968, v. 12, p. 333.
17. *Bragg W. L.* Philos. Mag. J. Sci., 1926, v. 11, p. 258.
18. *Бацанов С. С.* — Ж. структ. хим., 1963, т. 4, № 1, с. 176.
19. *Капустинский А. Ф., Дракин С. Я., Якушевский Б. А1.* — ЖФХ, 1953, т. 27, №3, с. 433.
20. *Latimer W., Pitzer K., Slansky C.* — J. Chem. Phys., 1939, v. 7, №2, p. 108.
21. *Бацанов С. С.* — Ж. структ. хим., 1962, т. 3, № 6, с. 616.
22. *Краснов К. С.* — Там же, 1963, т. 4, № 7, с. 886.
23. *Крестов Г. А., Крестова Н. В.* — В кн.: Сто лет периодического закона химических элементов. М.: Наука, 1969, с. 349.
24. *Крестов Г. А.* — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1966, т. 9, №4, с. 558.
25. *Крестов Г. А.* — ЖФХ, 1967, т. 41, № 6, с. 1272.
26. *Щукарев С. А.* — ЖОХ, 1977, т. 42, №2, с. 246.
27. *Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К.* Химическая связь. Киев: Вища школа, 1975. 303 с.
28. *Краснов К. С.* Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа, 1977. 280 с.
29. *Капустинский А. Ф.* — ЖФХ, 1934, т. 5, № 1, с. 73.
30. *Крестова Н. В., Крестов Г. А.* — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1968, т. II, № 12, с. 1329.
31. *Годнее И. Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехиздат, 1956. 420 с.
32. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко и др. М.: Наука, 1978—1982. Ч. 1—4.
33. *Карпетьянц М. Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
34. Молекулярные постоянные неорганических соединений/ Под ред. К. С. Краснова. Л.: Химия, 1979, 446 с.
35. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.
36. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнев Е. П.* Колебательные спектры многоатомных

- молекул. М.: Наука, 1970. 560 с. 37. *Крестов Г. А.* — ЖФХ, 1963, т. 37, № 6, с. 1406. 38. *Семенченко В. К.* Физическая теория растворов. М.; Л.: Гостехиздат, 1941, 344 с. 39. *Frank H. S., Thompson P. T.* — J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 4, p. 1086. 40. *Гуриков Ю. В.* — Ж. структ. хим., 1962, т. 3, № 4, с. 395.
41. *Крестов Г. Л.* — ЖФХ, 1962, т. 36, № 7, с. 1549; 1965, т. 39, № 5, с. 1094. 42. *Debye P.* — Phys. Z., 1918, v. 19, p. 524. 43. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия. Кн. 2. М.: ИЛ, 1962. 629 с. 44. *Lewis G. N., Randall M.* Thermodynamics/Revised by K. S. Pitzer and L. Brewer. N. Y. etc., 1961. 526 p. 45. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с. 46. Материалы Всесоюзного симпозиума по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1971. 140 с. 47. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Харьков: Изд-во ХГУ, 1960. 25 с. 48. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 303 с. 49. Труды Ивановского химико-технологического института. Вып. 14. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1972. 180 с. 50. *Крестов Г. Л.* — ЖФХ, 1963, т. 37, № 12, с. 2743.
51. *Киресв В. А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 484 с. 52. *Каоа пстъянц М. Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с. 53. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко и др. М.: Изд-во ВИНТИ 1965—1981. Вып. 1—10. 54. *Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. e. a.* Selected Values of Chemical Thermodynamic properties. US NBS Tech Note № 270 1—2708 Washington, 1965—1981. 55. *Janas Thermochemical Tables/Ed by Stull D R Prophet H., NS RDS—NBS No. 37.* Washington, 1971. Supplements: J. Phvs and Chem. Ref. Data, 1974, v. 3, № 2, p. 311—480; 1975, v 4, № 1, p 1—175- '1978 v. 7, № 3, p. 793-940; 1980, v. 11. 56. *Крестов Г. А.* - Изв. вузов Химия и хим. технол., 1963, т. 6, № 4, с. 578. 57. *Lewis G. N., Gibson G. E., Latimer W M* ~ J. Am. Chem. Soc., 1922, v. 44, p. 1008. 58. *Васильев В. П., Васильева В Н* — ЖФХ, 1962, т. 36, № 10, с. 2238. 59. *Haff V. M., Gordon S., Morell V. E* 'General Method and Thermodynamic Tables for Computation of Equilibrium Composition and Temperature of Chemical Reactions. Report 1037, NASA. Cleveland, 1951. 60. *Крестов Г. А.* — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1967, т. 10, № 4 с. 391'.
61. *Крестов Г. А.* — Радиохимия, 1962, т. 4, № 6. с. 685; 1966, т. 8, № 2 с. 218. 62. *Крестов Г. А., Кобенин В. А.* — Изв. вузов. Химия и хим. технол. ' 970, т. 13, № 12, с. 1722. 63. *Cnss C. M., Cobble J. W.* - J. Am. Chem. Soc" 1964, v. 86, № 24, p. 5385, p. 5390. 64. *Лебедь В. И., Александров В В* — Элек-трохимия, 1965, т. 1, № 11, с. 1359. 65. *Goodrichea J. C.*—J. Am. Chem Soc 1950, v. 72, № 10, p. 4411. 66. *Крестов Г. Л.* -Ж. структ. хим., 1962, т. 3', № 5' с. 516. 67. *Крестов Г. А., Кобенин В. А.* — Теор. и эксп. хим., 1973, т. 9, № 5 с. 680. 68. *Васильев В. Л.*—Автореф. докт. дисс. М.: МХТИ им. Д. И. Менде^ лееаа, 1971. 35 с. 69. *Латышев В. А.* — В кн.: Химия и термодинамика растворов. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968, с. 119—153. 70. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов Л.: Химия, 1976, 327 с •
71. *Кондратьев В. Н., Соколов Н. Д.* — ЖФХ, 1955, т. 29, № 7 с 1265. 72. *Randies J. E. B.* — Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, № 12, p 1573 73 *Halliwell H. F., Nybaru, S. C.* — Ibid., 1963, v. 59, № 5, p. 1126 74 *Jortner F, NoyesR. M.* — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 3, p. 770. 75. *NoyesR. M*—J Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 6, p. 971. 76. *Крестов Г. А.* — Изв. вузов Химия и xs!м. технол., 1972, т. 15, № 1, с. 154. 77. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.; Избранные труды. Киев: Наукова Думка, 1967 459 с. 78. *Крестов Г. А.* — ЖФХ, 1965, т. 39, № 4, с. 823. 79. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник/Под ред. В. А. Рабиновича. Л.: Химия, 1977. 376 с. 80. *Крестов Г. А.* — Изв. вузов. Химия и хим. технол 1965, т. 8, № 2, с. 224.
81. *Крестов Г. А.* — ЖФХ, 1968, т. 42, № 4, с. 866. 82. *Яцимирский К. Б.*— Там же, 1957, т. 31, № 9, с. 2121. 83. *Гугенгейм Э. Л.* Современная термодинамика. М.: Госхимиздат, 1941. 250 с. 84. *Zagorska J., Koszorowski Z.* — Roczn. Chem , 1970 Т. 44, № 7/8, s. 1559. 85. *Gomer R., Tryson G.* — J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 10, Г. 4413. 86. *Kisfenmasher H., Porkic H., Clementi E.* — Ibid., 1974, v 61, JT° 3, p. 799. 87. *Рабинович В. А.* — ЖФХ, 1964, т. 38, № 5, с. 1331; *Рабинович В. А., Алексеева Т. Е.* — Электрохимия, 1974, т. 10, № 4, с. 521. 88. *Kebarle*

- P* — In-Modern Aspects of Electrochemistry/Ed. by J. O. M. Bockris, B E Conway v 9 N. Y.: Plenum Press, 1974, p. 1—48; Pure a. Appl. Chem., 1979, v. 51, № 1, p. 63.
89. Мишустин А. И., Подковырин А. И., Кесслер Ю. М. — ДАН СССР, 1979, т. 245, № 6, с. 1420; Мишустин А. И. — Там же, 1983, т. 268, № 3, с. 641.
90. Lee F. H., Tai Y. K. — J. Chim. Chem. Soc., 1941, v. 8, p. 60; Schiffin D. J. — Trsns. Faraday Soc., 1970, v. 66, № 10, p. 2464.
91. Brekk W. G., Gadenheal G., Hanmerii M. — Trans. Faraday Soc., 1965, v 61' № 1, p. 37.
92. Ikeda T. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 9, p. 3412. 93. Диб-ров И. А., Попов В. О. — Электрохимия, 1978, т. 14, № 6, с. 1082; ЖПХ, 1978, т. 51, № 11, с. 2626. 94. Lin J., De-Haven J. J. — Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 6, p. 805; Holtan H., Eliassen S. — Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 429, p. 3388. 95. Абакишч В. А., Кобенин В. А., Крестов Г. А. — Изв. вузов Химия и хим. технол., 1978, т. 21, № 10, с. 1482, № 11, с. 1615; Соколов В. Н., Кобенин В. А., Крестов Г. Л. — В кн.: Термодинамика сольватационных процессов. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1982, с. 33; 1983, с. 3. 96. Ходаковский И. Л. — Геохимия, 1969, т. 1, № 1, с. 57. 97. Latimer W. M., Jolly W. L. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 17, p. 4147. 98. Jakuszewski B., Taniowska-Osinska S. — Soc. Sci. Lodz. ActaChsm., 1960, v. 4, p. 17; 1962, v. 8, p. 11. 99. Criss C. M., Held R. P., Luksha E. — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 8, p. 2970; 1974, v. 78, № 10, p. 1000. 100. Абросимов В. К. — Афтореф). докт. дисс. Иваново: ИХТИ, 1977, 45 с.
101. Frank F., Reid D. S. — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 9, p. 3152. 102. Valern E., Feakins D., Waghorne W. — J. Chem. Soc. Faraday. Tran?. I, 1980, v. 76, p. 560. 103. Крестов Г. А. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1963, т. 6, № 5, p. 754. 104. Крестов Г. А. — Ж. структ. хим., 1962, т. 3, № 2, с. 137. 105. Менделеев Д. И. Основы химии. 1-е изд. СПб, 1869, с. 188; Менделеев Д. И. Растворы. М.: Изд-во АН СССР, 1959, 1163 с. 106. Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 367 с; Джуа М. История химии. М.: Мир, 1975. 477 с; Соловьев Ю. И. История химии. М.: Просвещение, 1976. 367 с. 107. Мищенко К. П. — ЖФХ, 1952, т. 26, № 12, с. 1736. 108. Крестов Г. А., Березин Б. Д. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1973, т. 16, № 9, с. 1343, № 12, с. 1789. Крестов Г. А., Кобенин В. А. От кристалла к раствору. Л.: Химия, 1977. 37 с. 109. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 179 с. 110. Modern Aspects of Electrochemistry/Ed. by J. O. M. Bockris and B. E. Conway. v. 12. N. Y.: Plenum Press, 1977.
111. Хомутов Н. ф. — ЖФХ, 1956, т. 30, № 10, с. 2160. 112. Wicke E. — Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 1966, v. 5, p. 106. 113. Денуайе Ж., Жоликер К. — В кн.: Современные проблемы электрохимии. М.: Мир, 1971, с. 11. 114. Крестов Г. А. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1965, т. 8, № 5, с. 734. 115. Френкель Я. Я. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975. 592 с. 116. Bernal J., Foulner R. — J. Chem. Phys., 1933, v. 1, p. 515. 117. Теренин А. Н. — Усп. физ. наук, 1937, т. 17, № 1, с. 1. 118. Pauling L. — J. Chem. Soc. A, 1948, p. 1461. 119. Капустинский А. Ф. — ЖФХ, 1958, т. 32, № 7, с. 1648. 120. Михайлов В. А., Дракин С. И. — Там же, 1955, т. 29, № 12, с. 2131.
121. Измайлов Н. А., Кругляк Ю. А. — ДАН СССР, 1960, т. 134, № 6, с. 1390. 122. Микунин Г. И. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 11, с. 2424. 123. Бирюков Н. Д. — Изв. СО АН СССР, 1962, № 8, с. 40. 124. Крестов Г. А. — В кн.: Труды Ивановского химико-технологического института. Вып. 10. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1968, с. 50. 125. Тихомиров В. И. — Ж. структ. хим., 1963, т. 4, № 4, с. 521. 126. Hid-man J. C. — J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 4, p. 1000. 127. Литвиненко И. В. — Ж. структ. хим., 1963, т. 4, № 6, с. 830. 128. Самойлов О. Я. — Там же, 1962, т. 3, № 3, с. 332. 129. Born M. — Z. Phys., 1920, Bd. 1, № 1, S. 45. 130. Bjer-rum N., Larsson E. — Z. Phys. Chem., 1927, Bd. 127, S. 358.
131. Stokes R. H. — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 6, p. 979. 132. Webb T. J. — J. Am. Chem. Soc., 1926, v. 48, № 10, p. 2589. 133. Ван Аркель. Химическая связь с электростатической точки зрения. Л.: ОНТИ, 1934. 134. Eley D. D., Evans M. G. — Trans. Faraday Soc., 1938, v. 34, p. 1093. 135. Ver-wey E. J. — Rec. trav. chim., 1942, v. 61, № 1, p. 127. 136. Buckingham A. D. — Disc. Faraday Soc., 1957, v. 24, № 1, p. 230. 137. Azzam A. M. — Z. Phys. Chim., 1962, Bd. 23, S. 320. 138. Muirhead-Gould J. S., Laidler K. J. — Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, № 4, p.

- 944, 953, 958. 139. *Morf W. E., Simon W.* — *Helv. Chim. Acta*, 1971, v. 54, p. 794. 140. *Сергеева И. Л., Шкодин А. М.* — *Укр. хим. ж.*, 1978, т. 44, № 11, с. 1148.
141. *Дракин С. И.* — В кн.: Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1978, с. 56. 142. *Юхновский И. Р., Головкин М. Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980. 372 с.; — В кн.: Тезисы докладов VI Менделеевской дискуссии «Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне». Харьков: Изд-во ХГУ, 1983, с. 11; *Юхновский И. Р., Головкин М. Ф.* — *Укр. физ. ж.*, 1979, т. 23, № 6, с. 927. 143. *Wood W. W., Erpenbeck J. J.* — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1976, v. 27, № 3, p. 319; *Clementi E.* Computational Aspects for Large Chemical Systems. Berlin: Springer Verlag, 1980. 184 p. 144. *Новоселов Н. П.* — Автореф. докт. дис.. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982. 48 с. 145. *Lange E., Mitchenko K. P.* — *Z. Phys. Chem.*, 1930, Bd., Л. 149, S. 1. 146. *Fajans A., Johtison O.* — *J. Lt Chem Soc* 1942, v. 64, №3, p. 668. 147. *Blandemer M. J., Sumons M C K* — *J Phvs' Chem.*, 1963, v. 64, № 6, p. 1304. i48. *Cox B. G.* — *Ann. Rcpts Propr Chem* 1973' v. A70, p. 279. 149. *Brec-k W. G., Lin J.* — *Trans. Faraday Soc .* 1965 v 69 № ю' p. 222. 150. *Hallwell H. T., Nyburp, S. C.* — *Ibid.*, 1963, v, 59, № 5, p. П26.
151. *Morris D. F. C.* — *Struct. Bond*, 1968, v. 4, № 1, p. 63. 152. *Александров В. В., Лебедь В. Я., Сыч В. В. и др.* Рук. деп. в ВИНТИ 15.01.74, № 225—74 Деп. 17 с. 153. *Shin C., Worsli/J., Cris?, C. M.* — *J. Soint. Chem.*, 1976, v 5 № 9' p. 867; 1978, v. 7, № 1, p. 27; № 3, p. 205. 154. *JoHcoiier C., Mercier J.-C* — *J' Phys. Chem.*, 1977, v. 81, № 11, p. 1119. 155. *Parker A. J.* — *Chem Revs* 1969' v. 69, № 1, p. 1. 156. *Arnci E. M., McKel'u D. R.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1966' v. 88, № 11, p. 2589; *Parker A. J., Alexander R.* — *Ibid.*, 1968, v. 90, № 13, p. 3313' 157. *Solomon M.* — *J. Phvs. Chem.*, 1975, v. 79, № 5, p. 429. 158. *Попоч'ych 0* — *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, № 4, p. 558. 159. *Feakins D., Voisp P. J* — *J. Chem Soc. Faraday Trf.iis. I*, 1972, v. 68, A's 8, p. 1390; i973, v. 69, № 9, p. 1711. 160. *Абросимов В. К., Макаров Г. Н., Крестов Г. А.* — Р,"";юхимня, 1979 т 21, № 5 с. 631,
161. *Александров В. В., Измайлов Н. А.* — *ЖФХ*, 1958, т. 32, ЛЬ 2, с. 404. 162. *Крестов Г. Л., Зверев В. А.* — *Изв. вузов. Химия и хим. тсхнол.*, 1970. т. 13, № 11, с. 1581. 163. *Крестов Г. А., Захаров А. Г., Романов В. А.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1976, т. 19, № 8, с. 1271; *Крестов Г. А.* — В кн.: Термодинамика и строение растворов. Иваиново: Изд-воИХТИ, 1977, с. 9. \64. *Дракин С.И.* — Автореф. канд. лисе. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1951. 18 с. 165. *Крестов Г. А.* — *Теор. н эксп. хим.*, 1965, т. 1, № 4, с. 479. 166. *Powell R. E., Lattimer W. M.* — *J. Chem. Phys.*, 1951, v. 19, № 9, p. 1139. 167. *Laidler K J.* — *Can J. Chem.*, 1957, v. 35, № 2, p. 202. 168. *Яцимирский К. Б., Крестов ГА* — *ЖФХ*. 1960, т. 34, № 11. с. 2448. 169. *Крестов Г. Л.* — *Ж. структ хим* 1962 т. 3, № 4, с. 402. 170. *Крестов Г. А.* — Там же, 1963, т. 4, № 2, с. 263.
171. *Крестов Г. Л.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1963, т. 6, № 4, с. 578. 172. *Крестов Г. А.* — Там же, 1963. т. 6, № 3, с. 408; 1964, т. 7, № 6, с. 924. 173. *Крестов Г. А.* — Там же, 1964, т. 7, № 5, с. 751; *ЖФХ*, 1964, т. 38, № 2, с. 338. 174. *Новоселов Н. П., Рябченко О. И., Мищенко К. П.* — В кн.: Термодинамика и строение растворов. Вып. 3. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1976, с. 130. 175. *Новоселов Н. П., Рябченко О. И., Мищенко К. П.* — *ЖПХ*, 1975 т 48 № 10 с. 2298; 1976, т. 49, № 7, с. 1486; 1976, т.' 49, № 10, с. 2196; 1977, т. 50, № 10, с. 2196; *Воробьев А. Ф.* — В кн.: Современные проблемы 4)изнческой химии. Т. 9. М.: Изд-во МГУ, 1976, с. 114; *Котюк Б. Г., Зайцев М. В., Воробьев А. Ф.* — В кн.: Термодинамические свойства растворов. М.: МХТИ, 1980, с. 76; *Крестов Г. А., Зверев В. А.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1968, т. 11, № 9, с. 990; 1971, т. 14, № 4, с. 528; *Крестов Г. А., Кобенин В. Л., Семеновский С. В.* — Там же, 1974, т. 17, № 3, с. 471; 1975, т. 18, № 8, с. 1331; *Колкер А. М., Королев В. П., Крестов Г. А.* — Там же, 1977, т. 20, № 7, с. 997. № 8, с. 1239. 176. *Иванова Е. Ф.* — В кн.: Термодинамика и строение растворов. Вып. 5. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1976, с. 15. 177. *Александров В. В., Бережная Т. А., Шихова Т. М. и др.* — В кн.: Термодинамика и строение растворов. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1978, с. 106. 178. *Александров В. В., Лебедь В. И., Шихова Т. М., и др.* — В кн.: Труды I конференции по аналитической химии неводных

растворов и их физико-химическим свойствам. М.: Изд-во МХТИ, 1968, с. 45. 179. Александров В. В. — В кн.:

Материалы Всесоюзного симпозиума по термохимии растворов электролитов и неэлектролитов. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1981, с. 98; Александров В. В., Кравчина А. В. — ЖФХ, 1980, 54, № 8, с. 1975. 180. Харитонов Е. Б., Крестов Г. А. — В кн.: Труды Ивановского химико-технологического ин-та. Вып. 16. Иваново:

Изд-во ИХТИ, 1973, с. 37.

181. Крестов Г. А., Егорова И. В., Сорокин В. Д. — Там же. Вып. 15. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1973, с. 3; Сафонова Л. П., Егорова И. В., Крестов Г. Л. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1981, т. 24, № 2, с. 253; Королев В. В. — Автореф. канд. дисс. Иваново: ИХТИ, 1982. 24 с. 182. Крестов Г. Л., Егорова И. В., Лякушин А. Н. — В кн.: Термодинамика и строение растворов. Вып. 2. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1975, с. 38. 183. Крестов Г. Л., Клюева?.. Р., Чистяков Ю. В. и др. — Изп. "у.-ю". Химия и хим. технол., 1981, т. 24, № 2, с. 180. 184. Чистяков Ю. В., Егорова И. В., Крестов Г. Л. — Ж. структ. хим., 1980, т. 21, № 5, с. 82; Смирнов В. Д., Овчинникова В. Д., Крестов Г. А. — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1981, т. 24, № 3, с. 304. 185. Крестов Г. А., Абросимов В. К. — Ж. структ. хим., 1964, т. 5, № 4, с. 510. 186. Крестов Г. Л. — Там же, 1963, т. 4, № 1, с. 18. 187. Косстов Г. Л. — Вести. ХГУ, 1979, вып. 10, с. 18; Крестов Г. А. — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1984, № 5. 188. Эндрюс Т. О непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества. М.; Л.: Гостехиздат, 1933; Ван-дер-Ваальс Я. Т., Констант Ф. Термические равновесия материальных систем. М.: ОНТИ, 1936. 452 с.; Больцман Л. Лекции по теории газов. М.: Гостехиздат, 1953. 554 с. 189. Siewarf G. W. — Phys. Rev., 1929, v. 31, № 2, p. 174; 1929, v. 32, № 2, p. 153; 1930, v. 35, № 6, p. 726; 1931, v. 37, № 1, p. 9; Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. 568 с. 190. Бернал Дж., Кинг В. — В кн.: Физика простых жидкостей/Под ред. В. Темперли и др. М.: Мир, 1971. 116 с.

191. Скрипов В. Я., Галатев А. Е. — Усп. хим., 1983, т. 52, № 2, с. 177. 192. Кроксточ К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978. 410 с. 193. Alder B. J., Wainwright J. — J. Chem. Phys., 1957, v. 27, № 5, p. 1209; Rehcrins D. W., Berne B. J., Chandler D. J. — Ibid., 1979, v. 70, № 7, p. 3395. 194. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976. 296 с. 195. Рабинович И. Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с. 196. Михайлов И. Г. Распространение ультразвуковых волн в жидкостях. Л.,—М.: Гостехиздат, 1949. 152 с. 197. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых немагнитических парамагнетиках. М.: Наука, 1975. 399 с. 198. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с. 199. Крестов Г. А. — Химия в школе, 1965, № 3, с. 2. 200. Eisenberg D., Kouzmann W. The Structure and Properties of Water. Oxford: Clarendon Press, 1969. 296 p.

201. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 167 с. 202. Bierrum V. — Dan. Mat. Fys. Medd., 1951, Bd. 27, № 1, S. 1. 203. Dan-ford W. D., Leva H. Л. — J. Am. Chem. Soc., 1982, v. 84, p. 3965. 204. Самойл О. — ЖФХ, 1946, т. 20, № 12, с. 1411. 205. Frank H. S., Quist A. S. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 604. 206. Pople J. Л. — Proc. Roy. Soc., 1950, v. A202, p. 323. 207. Frank H. S. — Ibid., 1958, v. A247, p. 481. 208. Гуриков Ю. В. — В кн.: Молекулярная физика и биофизика водных систем. Вып. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979, с. 3; Mezei M., Beueridge D. L. — J. Chem. Phys., 1981, v. 71, № 1, p. 622. 209. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М.:

ГИФИЛ, 1961. 280 с. 210. Sarkisov G. N., Malenkov G. G., Dashevsky V. G. — Mol. Phys. 1974, v. 27, № 5, p. 1249; Маленков Г. Г., Дьякова Л. П. — В кн.: Молекулярная физика и биофизика водных систем. Вып. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979, с. 18.

211. Owickl J. C., Sheraga H. A. — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, № 11, p. 1257; Lie G. C., dementi E. — Ibid., 1975, v. 62, № 6, p. 2195. 212. Srillinger F. H., Rahman Л. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, № 4, p. 1546; 1975, v. 63, № 12, p. 5233; 1978, v. 68, № 2, p. 666. 213. Lie G. C., Clemenii E., Yoshimine M. — Ibid., 1976, v. 64, № 6, p. 2314. 214. Narten A. H., Sandier S. J. — Ibid., 1977, v. 71, № 6, p. 2069. 215. Иманов Л. М., Абдрахматов А. А., Рагимова Р. А. — Опт. и

спектр. 1967, т. 22, № 2, с. 240; 1958, т. 25, Л" 6, с. 954; *Kondo S., Hiroio E.* — J. Molcc. Spect., 1970 v. 34, Л" 1, p. 97.216. *Хо.вумое Н. Е.* — В кн.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 38, с. 87. 217. *Stewart G. W., Morrow R. M.* — Phys. Rev., 1927, v 30, Л" 2, p. 327. 218. *Zachariasen W. H.*—J. Chem. Phys., 1935, v. 3, № 1, p. 158. 219. *Osier Y., Kirkwood G. G.* —J. Chem. Phys., 1943, v. 11, № 1, p. 175; *Kirkwood G. G.* — Trans. Faraday Soc., 1946, v. 42, А, № 1, p. 1. 220. *Скрышсв-ский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 256 с.

221. *Anderson. B. D., Rt/ifing T. H.*—J. Phvs. Chem., 1975, v. 79. Л" 22, p. 2340- *Singh B , Vii J. K.* - - Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, Л" 7, p. 1824. 222. *Hales J. L., Ellcnder J. H.* —J. Chem. Thermodyn., 1976. v. 8, Л" 12, p. 1177;

223 *nack M R J.* -- Austral. J. Chem., 1976, v. 29, № 4, p. 771. 224. *Jorgcnsen W. L.*—J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 1, p.341, p. 345. 225. *Тарасов В В Понедельникова Е. Г.* —ДАН СССР, 1954, т. 96, № 4, с. 789, № 6, с. 1191 226' *Ben R. S., Pascal Y. L.* — Bull. Soc. chim. Frans., 1973, Part. 1, № 7—8, p. 2217' *Sufton L. E.* Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions' London: Special Publ. Chem. Soc., 1958. 227. *Almf J., Stymne H* — Chem Phvs' Lett., 1975, v. 33, № 1, p. 118. 228. *Masson M., Royer H., Dupeurat R* — С г' 1971, v. 274, № 1, p. 62. 229. *Zishman E., Chen T.* — Spectrochim Acta 1969' v. A25. p. 1231. 230. *Busfield W. K., Ennis M. P., McEwen J. J.* — Ibid 1973' v. A29, № 7, p. 1259.

231. *Hiland H., Vikinstad E.* — Acta Chem. Scand., 1976, v. A30, № 9, p. 692

232. *Kuhn L. P., Bowman R. E.* — Spectrochim. Acta, 1961, v. 17, № 6, p. 650'

233. *Джапаридзе Д. И., Догондзе Р. Р.* —ДАН Груз. ССР, 1977, т. 85, № 1' с. 97. 234. *Левин В. В., Подловченко Т. Л.* — Ж. структ. хим., 1969, т. 10, № 9' с. 749. 235. *Solomon J. E.* — J. Phys. Chem.. 1977, v. 81, № 15, p. 1492. 236 *фо-наs L. H.*—J. Chem. Soc. A, 1966, № 1, p. 92. 237. *Chassin P.* — С. г., 1975, v D281 № 20, p. 1451. 238. *Дуров В. А., Рабочее Э. О., Шахпаронов М. И.*—В кн.? Доклады I Всесоюзного симпозиума по акустической спектроскопии. Ташкент 1976, с. 196. 239. *Solomon J. E.* — J. Phys. Chem., 1977, v.81, № 15, p. 1492, 240. *Артыков Т. А., Хахимов О. Ш., Хабибуллаева П. К.* — В кн.: Акустическая спектроскопия, квантовая акустика, акустоэлектроника. Ташкент, 1978, с. 38.

241. *Dux H., Dorfmaier Th.* — Chem. Phys., 1979, v. 40, № 1—2, p. 219.

242. Неводные растворители/Под ред. Т. М. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 372 с

243. *Alien P. W., Bowen H. J., Sutton L. F. et al.* — Trans. Faraday Soc , 1952 v. 48, № 9, p. 991. 244. *Grudberg L., Nissan A. H.* — Ibid., 1979, v. 45, № 2', p. 125. 245. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М : Мир, 1964 462 с. 246. *Millikan R. S., Pitzer K. S.* — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 14 p. 3515. 247. *Charpman D.* — J. Chem. Soc., 1956, № 3, p. 225. 248. *Karle J , Brock-way L. O.* — Ibid., 1974, v. 60, № 2, p. 574. 249. *Горбунова Т. В., Шилова В. В., Баталии Г. И.* — Ж. структ. хим., 1973, т. 14, № 3, с. 424. 250 *Davis M* — Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, N 4, p. 1181.

251. *Тулицын В. П., Лапушина Л. В.* —Ж. структ. хим., 1970, № 6, т. 11, с. 1111. 252. *Шахпаронов М. И.*—В кн.: Доклады III симпозиума по физико-химическому анализу жидких систем. Рига: Зинатне, 1969. 253. *Thomas R., Shoemaker C. B., Eriks F.* — Acta Cryst., 1966, v. 21, № 1, p. 12. 254. *Ramaswamy K., Swaminathan S.* — Indian J. Pure a. Appl. Phys., 1969, v. 7, № 10, p. 807. 255. *Dra-go R. S., Wayland B., Cacson R. L.* — J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 20, p. 3125. 256. *Dickson D. R., Kruns P.* — Can. J. Chem., 1971, v. 49, № 19, p. 310. 257. *Петров К. П., Иванова О. М., Молодкин А. К.* — ЖНХ, 1972, т. 17, № 6, с. 1613.

258. *Forel M.-T., Tranquille M.* —Spectrochim. Acta, 1970, v. A26, № 5, p 1023.

259. *Watson R. F., Fasfhan J. F.* — J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 3, p 664

260. *Feney D. V., Billing G. J., Smyths J.*—J. Chem. Thermodyn., 1973, v. 5, № 1, p. 49.

261. *Вилков Л. В., Акиших П. А., Преснякова В. М.*—Ж. структ. хим., 1962, т. 3, № 1, с. 5. 262. *Katz J. L., Post B.* — Acta Cryst., 1970, v. 13, p. 624. 263. *Rabinowifz M., Pines A.* —J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p 1585. 264 *Гу-риков Ю. В.* — ЖФХ, 1980, т. 54, № 2, с, 328, № 5, с. 1223; *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных средах. М.: Мир, 1971, 220с. 265. *Franks F., Ives D. J. G.* — Quart. Rev., 1966, v. 20, № 1, p. 1. 266. *Алцыбеева А. И., Белоу-сов В. П., Морачевский А. Г.* — В кн.: Химия и термодинамика растворов. Л.:

Изд-во ЛГУ, 1964, 145 с. 267. *Korium G., Welter A.* — *Z. Naturforsch.*, 1950, v. 5a, p. 451. 268. *Franks F.* — In: *Physico-chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents/ Ed. by N. Frames.* London, 1967, p. 50. 269. *Arneti E., Kover W. B., barter J. V.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, № 15, p. 4028. 270. *Маленков Г. Г.* — *Ж. структ. хим.*, 1966, т. 7, № 3, с. 331.

271. *Буслаева М. Н., Самойлов О. Я.* — Там же, 1963, т. 4, № 4, с. 502, № 5, с. 682. 272. *Potts A. D., Davidson D. W.* — *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, № 3, p. 996; *Rosso J. C., Carbonnel L.* — С. г., 1967, v. C267, № 1, p. 4. 273. *Von-ner O. D., Choi Y. S.* — *J. Solut. Chem.*, 1975, v. 4, № 5, p. 457; *Шуйский С. И., Наберухин Ю. И.* — *Ж. структ. хим.*, 1976, т. 17, № 2, с. 182. 274. *Крестов Г. А., Егорова И. В., Лякушин А. Н. и др.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1979, т. 22, № 10, с. 1226; 1980, т. 23, № 3, с. 313; *Крестов Г. А.* — *Ж. структ. хим.*, 1984, т. 25, № 2. 275. *Mital R. L., Gupta R. R.* — *J. Inst. Chem. Indian*, 1970, v. 42, № 1, p. 105; *Prey V., Kretschek E., Verbale H.* — *All. pract. Chim.*, 1971, v. 22, p. 153. 276. *Matsumoto Y., Tonhora H., Nakanishi K. et al.* — *J. Chem. Thermodyn.* 1977, v. 9, p. 801. 277. *Шахпаронов М. И., Ахадов Я. М.* — *Ж. структ. хим.*, 1965, т. 6, № 1, с. 21. 278. *Горбунов Б. З., Наберухин Ю. И.* — Там же, 1974, т. 15, № 1, с. 8. 279. *Белоусов В. П., Макарова Н. Л.* — *Вести. ЛГУ*, 1970, т. 22, № 1, с. 101. 280. *Ben-Nain A., Moran G.* — *Trans. Faraday Soc.*, 1965, v. 61, № 5, p. 821; *Крестов Г. А., Неделько Б. Е.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1970, т. 13, № 2, с. 158.

281. *Крестов Г. А., Харитонов Е. Б., Лапина О. Б.* — В кн.: *Труды Ивановского химико-технол. ин-та. Вып. 12.* Иваново: Изд-во ИХТИ, 1971, с. 53. 282. *Крестов Г. А., Зверев В. А., Кротов В. С.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1972, т. 15, № 9, с. 1414. 283. *Franks F.* — In: *Water. A Comprehensive Prea-tise./Ed. by F. Franks. V. 4.* N. Y.: Plenum Press, 1975, p. 1: *Ben-Nairn A.* *Hydrophobic Interactions.* N. Y.: Plenum Press, 1980. 311 p. 284. *Жуковский А. П., Деньгина М В* — *Вестн ЛГУ*, 1977, вып. 10, с. 60. 285. *Крестов Г. А., Виноградова. И., Кононенко Т. В. и др.* — *ДАН СССР*, 1983, т. 272, № 4, с. 880. 286. *Виноградов В. И., Сергеев Е. Н., Крестов Г. А.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1982, т. 25, № 12, с. 1538. 287. *Лилич Л. С.* *Некоторые аспекты современного представления о растворах электролитов.* Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 29 с. 288. *Крестов Г. А., Зверев В. А.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1969, т. 12, № 1, с. 25. 289. *Мищенко К. П., Сухотин А. М.* — *Изв. сектора платины и других благородных металлов*, 1951, вып. 26, с. 203. 290. *Копелиович А. В.* — *Ж. структ. хим.*, 1961, т. 2, № 3, с. 279.

291. *Note R. L., Johnston D. S., Yonhg R. P.* — *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, No. 3, p. 866. 292. *Неволина Н. А., Самойлов О. Я., Сейфер А. Л.* — *Ж. структ. хим.*, 1969, т. 10, № 2, с. 203. 293. *Дорош А. К.* *Структура конденсированных систем.* Киев: Вища школа, 1981. 176 с. 294. *Перельгин И. С., Климчук М. А.* — *ДАН СССР*, 1975, т. 205, № 2, с. 395. 295. *Загорец П. А., Ермаков В. И., Грунау А. П.* — *ЖФХ*, 1965, т. 39, № 2, с. 456; № 7, с. 1552. 296. *Баранников В. П., Овчинникова В. Д., Крестов Г. А.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1980, т. 23, № 10, с. 1241. 297. *Иванова Е. Ф.* — *Вестн. ХГУ*, 1979, вып. 10, с. 8. 298. *Перельгин И. С.* — *Оптика и спектр.*, 1962, т. 13, № 3, с. 360. 299. *Крестов Г. А., Куракина Г. И.* — *ЖНХ*, 1970, т. 15, № 1, с. 73, № 7, с. 1910; *Крестов Г. А., Овчинникова В. Д., Баранников В. П. и др.* — В кн.: *Термодинамика и строение растворов.* Иваново: Изд-во ИХТИ, 1979, с. 3. 300. *Перельгин И. С.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1976, т. 19, № 6, с. 827.

301. *Самошин В. В., Зефиоров Н. С.* — *ДАН СССР*, 1982, т. 264, № 4, с. 873-302. *Бокий Г. Б.* — *Усп. хим.*, 1954, т. 23, № 5, с. 605. 303. *Eley D. D.* — *Trails-Faraday Soc.*, 1939, v. 35, p. 1281, p. 1421. 304. *Крестов Г. А.* — В кн.: *Термодинамика и строение растворов.* Вып. 1. Иваново: изд-во ИХТИ, 1973, выг. 1' с. 74. 305. *Ергин Ю. В.* *Магнитные свойства и структура растворов электролитов.* М.: Наука, 1983. 183 с. 306. *Аненас В. К.* — Автореф. канд. дисс. Изаново¹ ИХТИ, 1979. 28 с. 307. *Крестов Г. А., Абросимов В. К.* — В кн.: *Физическая химия растворов.* М.: Наука, 1972, с. 25, 32; — *Ж. структ. хим.*, 1967, т. 8, № 5, с. 822. 308. *Крестов Г. А., Кобенин В. А.* — *Радиохимия*, 1973, т. 15, № 4, с. 521. 309. *Ulrich H.* — *Z. Electrochem.*, 1930, Bd. 36, № 8, S. 497. 310. *Jakuszewski. B., T aniewska-Osinska S.* — *Soc. Sci. Lodz., Acta Chim.*, 1959, v. 4, ['. 17.

311. *Крестов Г. А.* — *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1968, т. 11, № 7, с. 762. 312. *Ербанова Л. В.* — Автореф. канд. дисс. Москва: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964. 23 с. 313.

Крестов Г. А., Харитонов Е. Б., Пацаця К. М.— Там же, 1970, т. 13, № 2, с. 178. 314. *Тростин В. Н.* — Автореф. канд. дисс. Иваново: ИХТИ, 1975. 23 с.; *Чистяков Ю. В.*—Автореф. канд. дисс. Иваново: ИХТИ, 1978. 29с.; *Лякушин А. Н.* - Автореф. канд. дисс. Иваново: ИХТИ, 1979. 24 с. 315. *Клопов В. И., Пирогов А. И., Крестов Г. А.* —Ж. структ. хим., 1971, т. 12, № 2, с. 321. 316. *Guggenheim E. A., Prue J. E.* — Trans. Faraday