

УДК 544.35:542.934

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЧИСЕЛ СОЛЬВАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Мураева О.А., Панаева Т.Д.

Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова, Харьков, e-mail: muraeva.olga@ukr.net

В этой работе в рамках одной модели была сделана попытка дать полуколичественное описание физических явлений, связанных с сольватацией электролитов в разбавленных водных и неводных растворах. Предложено полуэмпирическое уравнение для описания чисел сольватации электролитов Z . Построение уравнения потребовало введения обобщенного радиуса Онзагера для случаев конкуренции трех вкладов в энергию молекулы растворителя: энергии взаимодействия молекул растворителя друг с другом, энергии взаимодействия растворителя с ионами и кинетической энергии теплового движения. Проведено сравнение выводов, полученных при анализе полуэмпирического уравнения и экспериментальных данных о числах сольватации электролитов Z , которые были рассчитаны из данных о динамической вязкости растворов электролитов. Полученное уравнение адекватно описывает положительную и отрицательную сольватации, а также позволяет предсказать зависимость чисел сольватации от ряда факторов (заряд и размер ионов, диэлектрическая постоянная растворителя). Подтверждено, что граница между положительной и отрицательной гидратацией находится между катионами натрия и калия и зависит от природы аниона. Вычислены критические значения радиусов катионов, при которых положительная сольватация невозможна. Полученные результаты полностью согласуются с положениями теории сольватации О.Я. Самойлова.

Ключевые слова: растворы электролитов, положительная и отрицательная сольватация, числа сольватации (гидратации), заряд иона, радиус иона, диэлектрическая постоянная растворителя

SEMI-EMPIRICAL EQUATION FOR DESCRIBING THE SOLVATION NUMBERS OF ELECTROLYTES

Muraeva O.A., Panaetova T.D.

O.M. Beketov National University of Urban Economy, Kharkov, e-mail: muraeva.olga@ukr.net

In this work, within the framework of one model, an attempt was made to give a semi-quantitative description of the physical phenomena associated with solvations of electrolytes in dilute aqueous and non-aqueous solutions. A semi-empirical equation is proposed for describing the solvation numbers of electrolytes Z . The construction of the equation required the introduction of the generalized Onsager radius for the cases of competition of three contributions to the energy of the solvent molecule: the energy of interaction of the solvent molecule with each other, the energy of interaction of the solvent with ions, and the kinetic energy of thermal motion. The conclusions obtained in the analysis of the semi-empirical equation and experimental data on the solvation numbers of electrolytes Z , which were calculated from the data on the dynamic viscosity of solutions of electrolytes, were compared. The obtained equation adequately describes positive and negative solvation, and also allows predicting the dependence of solvation numbers on a number of factors (charge and ion size, dielectric constant of the solvent). It has been confirmed that the boundary between positive and negative hydration lies between the sodium and potassium cations and depends on the nature of the anion. Critical values of cation radii for which positive solvation is impossible are calculated. The results obtained are in complete agreement with the theory of solvation of O. Samoylova.

Keywords: electrolyte solutions, positive and negative solvation, solvation (hydration), ion charge, ion radius, dielectric constant of the solvent

Сольватация (для водных растворов гидратация) – одно из определяющих явлений в растворах электролитов, ответственное практически за все их свойства. На сегодняшний день различными методами анализа открыты многие закономерности, связывающие изменение какого-либо физического свойства с определенным параметром сольватации [1–3]. Большое количество работ посвящены разработке методов определения или расчета важного параметра сольватации – числа сольватации [4, 5]. Известны несколько теоретических моделей строения растворов, обзор и анализ которых приведен в [6]. Однако следует признать, что все эти модели основаны на различных приближениях, содержащих ряд эмпирических

параметров, физический смысл которых часто носит формальный характер. Они не способны охватить и описать все известные проявления сольватации, зачастую применимы либо в относительно узком интервале концентраций и температур, либо для описания отдельных систем. Поэтому поиск сколько-нибудь общих закономерностей, даже полуколичественных, связывающих явление сольватации с микроскопическими параметрами растворенного вещества или растворителя, по-прежнему *остаётся актуальной задачей*.

Цель данной работы – попытаться в рамках молекулярно-динамической теории растворов О.Я. Самойлова получить полуэмпирическое уравнение для описания

чисел сольватации электролитов Z в разбавленных водных и неводных растворах, провести анализ этого уравнения и сопоставить полученные выводы с экспериментальными данными о числах сольватации электролитов Z , которые были рассчитаны по данным о динамической вязкости растворов методом, предложенным авторами в работе [7].

Теория. Основные формулы

При исследовании микроскопического механизма образования сольватов принципиально, является ли взаимодействие иона с молекулами растворителя ион-дипольным или же преобладает механизм образования ковалентной связи между молекулами растворителя и ионом. Это существенно только при положительной сольватации в первой координационной сфере иона, уже во второй координационной сфере следует учитывать только классическое электростатическое взаимодействие. В дальнейшем будет использовано это приближение.

Полная энергия молекулы растворителя в ионном растворе W может быть представлена как

$$W = -U_{\text{св.}} + E_{\text{кин.}} - \frac{q\mu}{\varepsilon r^2}, \quad (1)$$

где $U_{\text{св.}}$ – энергия межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя; $E_{\text{кин.}}$ – кинетическая энергия теплового движения молекул растворителя, равная $E_{\text{кин.}} \approx kT$; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура; $\frac{q\mu}{\varepsilon r^2}$ – энергия ион-дипольного взаимодействия; q – заряд иона; ε – диэлектрическая постоянная растворителя; r – расстояние между ионом и молекулой растворителя; μ – дипольный момент молекулы растворителя.

В соответствии с тем, какой из трех энергетических вкладов преобладает в уравнении (1) при данном значении r , строение раствора определяется именно этим фактором. Если преобладает вклад $U_{\text{св.}}$, то расположение молекул растворителя подобно строению кристалла (у воды это льдоподобная структура). Если преобладающей оказывается энергия ион-дипольного взаимодействия, то молекулы растворителя выстраиваются так, чтобы направление их дипольных моментов совпадало с вектором напряженности электрического поля иона. Будем называть такое упорядоченное построение молекул растворителя вблизи иона сольватной структурой. Наконец, если энергия теплового движения существенно превышает все другие члены в уравнении (1), то любое упорядочение отсутствует, мо-

лекулы растворителя распределены в растворе хаотично.

Определим радиус сольватации r_0 как такое максимальное расстояние, при котором $r < r_0$, и энергия ион-дипольного взаимодействия превышает абсолютное значение суммы двух других вкладов в общую энергию молекулы в уравнении (1):

$$\frac{q\mu}{\varepsilon r_0^2} = |kT - U_{\text{св.}}|, \quad (2)$$

тогда

$$r_0 = \left(\frac{q\mu}{\varepsilon |kT - U_{\text{св.}}|} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Очевидно, что при $U_{\text{св.}} = 0$ радиус сольватации есть радиус Онзагера

$$r_{00} = \left(\frac{q\mu}{\varepsilon kT} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Выражение (3), таким образом, представляет собою обобщенный радиус Онзагера. Разумеется, уравнение (3) неприменимо вблизи температуры $\tau = \frac{U_{\text{св.}}}{k}$. При $T \approx \tau$ предлагаемая в данной работе качественная модель должна быть существенно уточнена учетом флуктуации параметров порядка.

Как в уравнении (3), так и в уравнении (4), вообще говоря, нужно ввести полное значение дипольного момента

$$\mu = \mu_0 + \alpha E(r_0), \quad (5)$$

где α – поляризуемость молекулы растворителя; μ_0 – жесткий дипольный момент молекулы растворителя; E – напряженность электрического поля, создаваемого ионом в точке r_0 , равная

$$E = \frac{q}{\varepsilon r_0^2}. \quad (6)$$

Кроме того, следует учесть также то обстоятельство, что значение ε выражается через α и μ_0 по уравнению Клаузиуса – Мосотти – Дебая:

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{8}{3} \pi \cdot d/M \cdot \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)}{1 - \frac{4}{3} \pi \cdot d/M \cdot \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)}, \quad (7)$$

где d – плотность растворителя; M – молярная масса растворителя.

С учетом уравнений (5) и (6), уравнение (3) приобретает следующий вид:

$$\frac{q \cdot \left(\mu_0 + \frac{\alpha q}{\varepsilon r_0^2} \right)}{\varepsilon r_0^2} = |kT - U_{\text{св.}}|. \quad (8)$$

Тогда для r_0 получаем уравнение

$$r_0^4 - \frac{q\mu_0}{\varepsilon|kT - U_{cb.}|} \cdot r_0^2 - \frac{q^2\alpha}{\varepsilon|kT - U_{cb.}|} = 0,$$

в окончательном виде

$$r_0 = \left(\frac{q\mu_0}{2\varepsilon|kT - U_{cb.}|} \right)^{1/2} \cdot \left[1 + \left(1 + \frac{4\alpha kT}{\mu_0^2} \right)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (9)$$

если $U_{cb.} \ll kT$, то

$$r_{0o} = \left(\frac{q\mu_0}{2\varepsilon kT} \right)^{1/2} \cdot \left[1 + \left(1 + \frac{4\alpha kT}{\mu_0^2} \right)^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (10)$$

Если поляризуемость α мала, то уравнения (9) и (10) сводятся, естественно, к уравнениям (3) и (4). Если собственный дипольный момент молекулы растворителя μ_0 мал и в выражении (8) им можно пренебречь, а поляризуемость α значительна, то уравнение (9) будет иметь следующий вид:

$$r_0 = \left(\frac{q}{\varepsilon} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\alpha}{kT - U_{cb.}} \right)^{1/4} \quad (11)$$

и радиус Онзагера (при $U_{cb.} = 0$)

$$r_{0o} = \left(\frac{q}{\varepsilon} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\alpha}{kT} \right)^{1/4}. \quad (12)$$

Исходя из сделанных выше определений, перейдем к математическому выражению для чисел сольватации Z . Представим объем сольватированной оболочки иона как

$$V_s = \frac{4\pi r_0^3}{3}, \quad (13)$$

а количество молекул растворителя, входящих в сольватную оболочку иона (число сольватации) Z с учетом уравнения (3) в виде

$$Z = \frac{4\pi r_0^3}{3V_0} = \frac{4\pi}{3V_0} \left(\frac{q\mu}{\varepsilon|kT - U_{cb.}|} \right)^{3/2}, \quad (14)$$

где V_0 – объем, приходящийся на одну молекулу растворителя.

В случае структурированной жидкости, например воды при температурах, близких к комнатной температуре, ионы, как известно, могут локализоваться либо в позиции «замещения» молекулы растворителя, либо в позиции «внедрения» в межмолекулярные пустоты [1, 2]. При любом характере локализации размеры соответствующего иона нужно соотносить с характерным эффективным радиусом ρ того пространства в структуре растворителя, которое занимает ион (размерами пустот в случае замещения или

размерами молекул растворителя в случае внедрения). Для случая воды крупные ионы (размер иона больше ρ) разрушают структуру растворителя – межмолекулярные связи вблизи внедрившегося иона разрываются или, по крайней мере, ослабляются. Подобное происходит в кристалле вблизи крупного внедренного атома: связи в кристалле-матрице оказываются растянутыми, и в ряде моделей это хорошо описывается упругими напряжениями [8]. Если радиус иона меньше, чем ρ , то структура и межмолекулярные связи растворителя также нарушаются, молекулы «стягиваются» к маленькому иону, нарушая связи между собой. Только если радиус иона в точности совпадает с ρ , то напряжения и разрыва связей не происходит. Логично предположить, что размеры области, где межмолекулярные связи растворителя нарушены за счет объемных эффектов при внедрении ионов в структуру растворителя увеличиваются с ростом различий в объеме $\frac{4}{3}\pi\rho^3$ и объеме внедренных ионов. Поскольку обычно корректно не удается разделить вклад в сольватацию от каждого из ионов электролита, и реально в эксперименте определяется брутто-значение Z для электролита $K_m A_n$ в целом, то объем растворителя V_d нарушенный введением m катионов с радиусом r_k и n анионов с радиусом r_a равен

$$V_d = B \left| m \frac{4\pi r_k^3}{3} + n \frac{4\pi r_a^3}{3} - (m+n) \frac{4\pi \rho^3}{3} \right|, \quad (15)$$

где B – константа.

Ясно, что если размеры введенных ионов совпадают с ρ , то $V_d = 0$. Введение модуля разности в уравнение (15) учитывает то обстоятельство, что как очень малые, так и очень крупные ионы разрушают структуру растворителя. Если область сольватного упорядочения V_s простирается дальше от иона, чем область «геометрически» разрушенной структуры жидкости V_d (т.е. $V_s > V_d$), то имеет место положительная сольватация. При обратном неравенстве $V_s < V_d$, когда структура растворителя разрушена на расстоянии большем чем то, на котором проявляется сольватное упорядочение, имеет место отрицательная сольватация по Самойлову.

Введем определение полной эффективной величины числа сольватации Z в структурированном растворителе, как разности между числом молекул, попадающих в обобщенную сферу Онзагера, и количеством молекул в области вблизи иона с разрушенной системой межмолекулярных связей растворителя:

$$Z = \frac{V_s - V_d}{V_0} = \frac{4\pi}{3V_0} \left[r_0^3 - B \left| m r_k^3 + n r_a^3 - (m+n)\rho^3 \right| \right]. \quad (16)$$

С учетом уравнения (3)

$$Z = \frac{4\pi}{3V_0} \cdot \left\{ \left(\frac{q\mu}{\varepsilon|kT - U_{cb}|} \right)^{3/2} - B |mr_K^3 + nr_a^3 - (m+n)\rho^3| \right\}. \quad (17)$$

Очевидно, что при $V_s > V_d$ число гидратации Z будет больше нуля, а в случае $V_s < V_d$ – меньше нуля.

Особо следует остановиться на случае очень больших значений r_0 в структурированных жидкостях. В проведенных выше оценках не учитывался тот факт, что харак-

терные размеры D льдоподобных структурных областей в жидкой воде, например, ограничены. За пределами такой области жидкость неупорядочена. Если $r_0 < D$, то граница гидратного упорядочения проходит в пределах структурного кластера воды. Имеет место конкуренция двух типов упо-

Сопоставление значений $\frac{Z_1}{Z_2}$ с величиной $\left(\frac{q_1}{q_2}\right)^{3/2}$ (водные растворы)

Электролит (1): электролит (2)	$\frac{Z_1}{Z_2}$	$\left(\frac{q_1}{q_2}\right)^{3/2}$	Электролит (1): электролит (2)	$\frac{Z_1}{Z_2}$	$\left(\frac{q_1}{q_2}\right)^{3/2}$
MgCl ₂ : LiCl	2,6	2,8	MgCl ₂ : SrCl ₂	1,3	1
NiCl ₂ : LiCl	2,7	2,8	MgCl ₂ : BaCl ₂	1,7	1
CoCl ₂ : LiCl	2,6	2,8	CoCl ₂ : NiCl ₂	0,97	1
CuCl ₂ : LiCl	2,5	2,8	CoCl ₂ : CuCl ₂	1,1	1
CaCl ₂ : LiCl	2,8	2,8	CoCl ₂ : CaCl ₂	1,4	1
MgBr ₂ : LiBr	2,9	2,8	CoCl ₂ : SrCl ₂	1,3	1
Cu(NO ₃) ₂ : LiNO ₃	3,0	2,8	CoCl ₂ : BaCl ₂	1,7	1
SrCl ₂ : NaCl	2,9	2,8	NiCl ₂ : CuCl ₂	1,1	1
BaCl ₂ : NaCl	2,4	2,8	NiCl ₂ : CaCl ₂	1,4	1
FeCl ₃ : LiCl	4,0	5,2	NiCl ₂ : SrCl ₂	1,4	1
FeCl ₃ : MgCl ₂	1,5	1,8	NiCl ₂ : SrCl ₂	1,7	1
FeCl ₃ : CoCl ₂	1,4	1,8	CoSO ₄ : NiSO ₄	0,99	1
FeCl ₃ : NiCl ₂	1,4	1,8	CoSO ₄ : MgSO ₄	1	1
FeCl ₃ : CuCl ₂	1,5	1,8	CoSO ₄ : Li ₂ SO ₄	1,4	1
FeCl ₃ : CaCl ₂	2,0	1,8	CoSO ₄ : Na ₂ SO ₄	1,2	1
FeCl ₃ : SrCl ₂	2,0	1,8	CoSO ₄ : Na ₂ CO ₃	1,2	1
FeCl ₃ : SrCl ₂					
FeCl ₃ : BaCl ₂	2,3	1,8	NiSO ₄ : Li ₂ SO ₄	1,3	1
MgCl ₂ : CoCl ₂	0,99	1	NiSO ₄ : Na ₂ SO ₄	1,2	1
MgCl ₂ : NiCl ₂	0,96	1	NiSO ₄ : Na ₂ CO ₃	1,2	1
MgCl ₂ : CuCl ₂	1,1	1	MgSO ₄ : Na ₂ SO ₄	1,2	1

рядочения, что и отражается в обобщенном радиусе Онзагера. Если же $r_0 > D$, то граница гидратного упорядочения проходит в области, где льдоподобная структура уже отсутствует. Поскольку с ростом температуры значение $D(T)$ уменьшается, размер гидратного образования при больших r_0 и Z определяется конкуренцией гидратного упорядочения уже не с межмолекулярными связями, а с энергией тепловых колебаний. При больших Z это соответствует случаю $U_{св.} = 0$.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведем анализ уравнения (17) и сопоставим полученные выводы с экспериментальными данными о числах сольватации электролитов Z , которые были рассчитаны по данным о динамической вязкости растворов методом, предложенным авторами в работе [7]. Определяемые этим методом числа сольватации представляют собой среднестатистическую величину, суммарно отражающую сольватацию катиона и аниона.

Зависимость чисел сольватации Z от заряда ионов. Из уравнения (17) следует, что Z должно расти при увеличении заряда ионов. При больших значениях Z , когда вторым членом в уравнении (17) можно пренебречь, появляется возможность количественной проверки. Действительно, в этом случае для двух солей

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \left(\frac{q_1}{q_2} \right)^{3/2}.$$

Эта зависимость неизменна, как в случае полярных растворителей, так и в случае неполярных, но поляризуемых. В таблице приведены сопоставления, полученных значений $\frac{Z_1}{Z_2}$ с величиной $\left(\frac{q_1}{q_2} \right)^{3/2}$ для водных растворов.

Соответствие следует признать хорошим. Для неводных растворов имеет место аналогичная закономерность.

Зависимость Z от диэлектрической постоянной растворителя. В соответствии с уравнением (17) с ростом диэлектрической постоянной растворителя ϵ величина Z должна уменьшаться, что действительно, имеет место (рис. 1).

Зависимость чисел сольватации от радиуса иона. Существование отрицательной гидратации и то, что граница между положительной и отрицательной гидратацией находится между ионами Na^+ и K^+ , давно общепризнано. Впервые это было показано в работе [1], а затем подтверждено различными методами [2, 4, 5, 9, 10]. Было установлено критическое значение радиуса катиона, при котором отрицательная гидратация переходит в положительную, при 293 К оно равно $1,2 \text{ \AA}$ [1], при 298 К – $1,11 \text{ \AA}$ [1, 6, 9], для однозарядных анионов $1,8 \text{ \AA}$ [6].

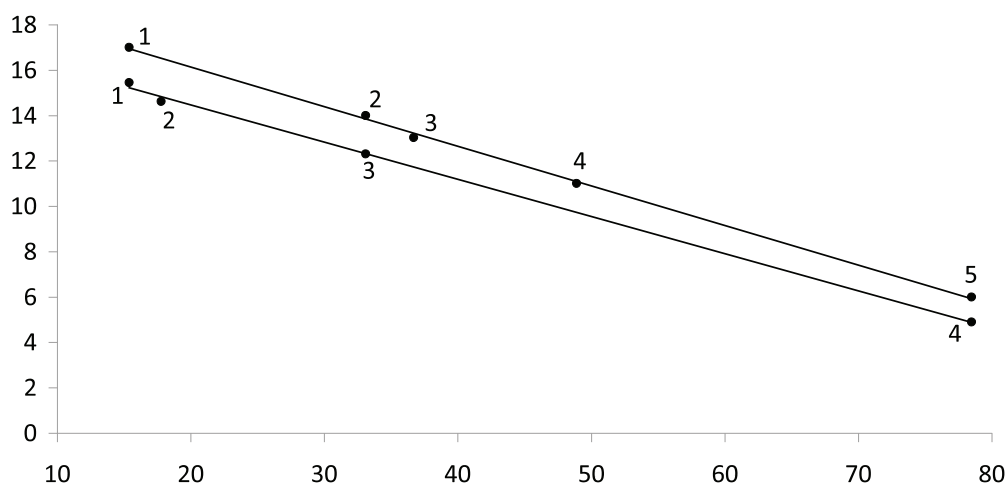


Рис. 1. Зависимость чисел сольватации Z от диэлектрической постоянной растворителя ϵ при 273 К: а – LiCl в изопентаноле (1), метаноле (2), N,N-диметилформамиде (3), диметилсульфоксиде (4), воде (5); б – LiNO₃ в изопентаноле (1), бутаноле (2), метаноле (3), воде (4)

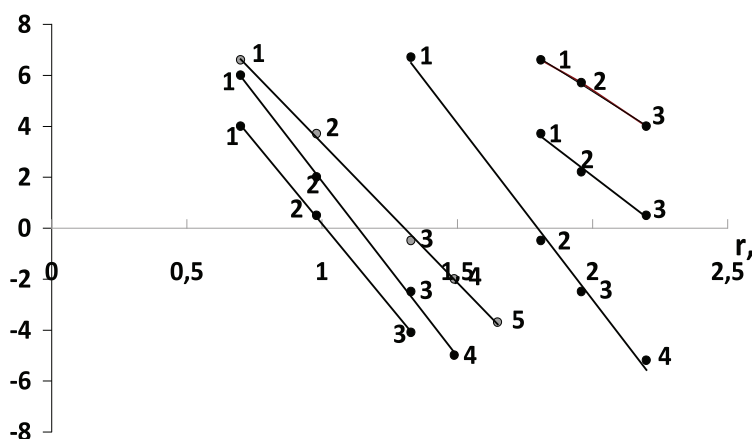


Рис. 2. Зависимость Z от радиуса ионов при 293 К: а – LiI(1), NaI(2), KI(3); б – LiBr(1), NaBr(2), KBr(3), RbBr(4); в – LiCl(1), NaCl(2), KCl(3), RbCl(4), CsCl(5); г – KF(1), KCl(2), KBr(3), KI(4); д – NaCl(1), NaBr(2), NaI(3); е – LiCl(1), LiBr(2), LiI(3)

Рассмотрим, насколько адекватно уравнение (17) позволяет оценить зависимость чисел сольватации от размера ионов и определить значение критических радиусов катиона r_k^0 и аниона r_a^0 , при которых положительная гидратация переходит в отрицательную. Из уравнения (17) следует, что значения Z могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Из условия $Z = 0$ можно определить r_k^0 и r_a^0 .

Для катиона

$$(r_k^0)^3 = \frac{1}{Bm} \left\{ \left(\frac{q\mu}{\varepsilon(U_{\text{св.}} - kT)} \right)^{3/2} - B[nr_a^3 - (m+n)\rho^3] \right\}, \quad (18)$$

аналогично для аниона

$$(r_a^0)^3 = \frac{1}{Bn} \left\{ \left(\frac{q\mu}{\varepsilon(U_{\text{св.}} - kT)} \right)^{3/2} - B[mr_k^3 - (m+n)\rho^3] \right\}. \quad (19)$$

Из уравнений (18) и (19) следует, что величина r_k^0 должна уменьшаться с ростом размера аниона ($dr_k^0/dr_a^0 < 0$), а r_a^0 – с ростом размера катиона ($dr_a^0/dr_k^0 < 0$).

График зависимости величин Z различных электролитов от кристаллографических радиусов катионов и анионов (по Полингу) действительно демонстрирует переход от положительной к отрицательной гидратации при увеличении как радиуса катиона, так и радиуса аниона (рис. 2).

На рис. 2, а–в, представлены зависимости Z от радиуса катионов, которые подтверждают, что граница между положительной и отрицательной гидратациями действительно находится между катионами Na^+ и K^+ , зависит от природы аниона (чем больше радиус аниона, тем меньше r_k^0) и приходится на критический радиус катиона r_k^0 (А), равный для хлоридов 1,27, нитратов 1,21, бромидов 1,1, иодидов 1,07, что совпадает с данными работ [1, 6, 9].

Для нахождения критического радиуса аниона, к сожалению, недостаточно данных, есть только данные зависимости Z от радиуса анионов для хлоридов, бромидов, иодидов лития, натрия и калия (рис. 2, д–е). Видно, что переход от положительной гидратации к отрицательной имеет место только для галогенидов калия, лежит между ионами фтора и хлора и происходит при $r_a^0 = 1,8\text{А}$, что согласуется с данными работ Г.А. Крестова [6]. Следует полагать, для галогенидов рубидия и цезия критическое значение радиуса аниона будет меньше.

Выводы

Предложено полуэмпирическое уравнение (17) для описания чисел сольватации электролитов в водных и неводных растворах. Проведена апробация этого уравнения, показавшая, что уравнение адекватно описывает положительную и отрицательную сольватацию в разбавленных растворах, под-

тверждает наличие критического радиуса катиона и аниона, при которых происходит переход от положительной сольватации к отрицательной, позволяет прогнозировать зависимость чисел сольватации от заряда и размера ионов, диэлектрической постоянной растворителя. Полученные результаты полностью согласуются с положениями теории сольватации О.Я. Самойлова, демонстрируют не только валидность предложенного полуэмпирического уравнения, но и надежность вискозиметрического метода определения Z .

Список литературы

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. – М.: Наука, 1976. – 256 с.
2. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / под ред. А.М. Кутепова. – М.: Наука, 2003. – 402 с.
3. Смирнов П.Р. Структурные параметры ближнего окружения ионов в водных растворах неорганических электролитов / П.Р. Смирнов, В.Н. Тростин. – Иваново: ОАО «Издательство «Иваново», 2011. – 400 с.
4. Бакеев М.И. Теория гидратации и физико-химические свойства растворов электролитов / М.И. Бакеев. – Караганда: Изд-во КарГУ им. Е. А. Букетова, 2005. – 180 с.
5. Афанасьев В.Н. Верификация сольватации электролитов от разбавленных до концентрированных в водных растворах / В.Н. Афанасьев, А.Н. Устинов // Вестн. Моск. ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2011. – Т. 52(5). – С. 323–340.
6. Абросимов В.К. Развитие физической химии жидких растворов в трудах отечественных ученых (Научные школы К.П. Мищенко, Н.А. Измайлова, О.Я. Самойлова и Г.А. Крестова) / В.К. Абросимов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2008. – Т. 51, № 9. – С. 5–10.
7. Кошкин В.М. Относительная вязкость и числа сольватации в растворах / В.М. Кошкин, О.А. Мураева // Теорет. и эксперим. химия. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 627–631.
8. Кошкин В.М. Примеси в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями / В.М. Кошкин, Л.В. Атрощенко, Ю.А. Фрейман // Докл. АН СССР. 1968. – Т. 183, № 1. – С. 83–86.
9. Родникова М.Н. Отрицательная гидратация ионов / М.Н. Родникова // Электрохимия. – 2008. – Т. 39, № 2. – С. 214–219.
10. Бутырская Е.В. Квантовохимический расчет гидратации солей щелочных металлов / Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, А.М. Бутырский, А.Г. Рожкова // Ж. структ. химии. – 2006. – № 47. – С. 91.