

IONOK HIDRATÁCIÓS MUNKÁJÁNAK ELMÉLETI MEGHATÁROZÁSA

LENGYEL SÁNDOR és KEMPELEN MÁRTA

Összefoglalás

A dielektromos telítés figyelembevételével a szerzők kiszámítják az alkálihalogenidek hidratációs munkáját; *Webb* számításaitól eltérően figyelembeveszik *Kirkwood* és *Booth* újabb eredményeit a víz dielektromos viselkedésére vonatkozólag.

A Veszprémi Vegyipari Egyetem Elektrokémiai Iparok Tanszéke mintegy két esztendeje foglalkozik az elektrolit-oldatok elméletének különböző kérdéseivel. E munkába — tekintettel a felmerült matematikai nehézségekre — kb. egy esztendeje felkérésre bekapcsolódott a Magyar Tudományos Akadémia Alkalmazott Matematikai Intézete, a közös munka legfontosabb eredményeit *Freud Géza* ismertette a Magyar Tudományos Akadémia 1953. évi nagygyűlésén, *Lengyel Sándor*: »Az elektrolitoldatok egyensúlyi tulajdonságainak elmélete« című előadásához tett hozzászólásában [6], [10].

A közös munka folytatása többek között az ionhidratációs munkák pontosabb elméleti meghatározására irányult.

Az ionkristályok jelentős része igen jól oldódik vízben (pl. NaCl). Ennek az a főoka, hogy igen nagy energiafelszabadulással jár az a folyamat, amelyben az ionokat vízmolekulák veszik körül. Ez az ionhidratációs hőnek nevezett energia az észrevehető mértékben oldódó elektrolitok esetében az elektrolit kristályrácsenergiájával egyenlő nagyságrendű.

Az ionhidratációs hő az a hőmennyiség, amely felszabadul, ha egy gramm-molekulasúlynyi iongázból és végtelen sok vízből állandó hőfokon oldat keletkezik.

Az ionhidratációs hőt kísérletileg általában nem egy ionra, hanem csakis egy elektrolitot alkotó ionpárra együttesen tudjuk meghatározni, s ezt sem közvetlenül, hanem a szilárd elektrolit rácsenergiájának s teljes oldáshőjének meghatározása által.

$$(1) \quad Q_H = U_r + Q_0,$$

ahol Q_H : a hidratációs hő kal/mol;

U_r : a rácsenergia «

Q_0 : a teljes oldási hő «

az adott hőfokon.*

*Lásd [4] 991. o.

Mód van arra is, hogy bizonyos ionok hidratációs hőjét külön meghatározzuk olyan megfontolások segítségével, melyek e meghatározásba nagyobb pontatlanságot, illetve bizonytalanságot visznek be, mint amekkorával az ionpárokból álló elektrolitok hidratációs hőjének meghatározása jár. E bizonytalanság, illetve pontatlanság mértékéig valamennyi ion egyedi hidratációs hője meghatározható [5].

Az (1) egyenlet által definiált ionhidratációs hő nem azonos azzal a szabad energia különbözettel (kémiai potenciálbeli különbözettel), amely az ideális iongázból és a végtelen híg oldatban levő hidratált ionokból álló rendszerek szabad energiája között fennáll. Ezt a szabad energia különbséget ionhidratációs munkának nevezik.

Egy ion hidratációs hője és hidratációs munkája között a következő összefüggés áll fenn:

$$(2)^* \quad \mu_{\text{gáz}} - \mu_{\text{old}} = Q_H - T(S_{\text{gáz}} - S_{\text{old}}),$$

ahol

$S_{\text{gáz}}$: az iongáz entrópiája;

S_{old} : az ion oldatbeli parciális moláris entrópiája;

$\mu_{\text{gáz}}$: az ion kémiai potenciálja az ideális gázfázisban;

μ_{old} : az ion kémiai potenciálja az oldatban.

$$(3)^{**} \quad S_{\text{old}} - S_{\text{gáz}} = S_H - t$$

az ion hidratációs entrópiájának nevezik. A (2) egyenlet lehetőséget ad arra, hogy a kísérletileg meghatározott hidratációs hőkből a hidratációs munkákat kiszámíthassuk, mert a hidratációs entrópiák is meghatározhatók.*** Az alkáli halogenidek kísérleti ionhidratációs munkáit tartalmazza az 1. táblázat *Latimer, Pitzer és Slansky* [9] szerint.

Az ionhidratációs munkák elméleti meghatározására irányuló törekvések régi keletűek s az első számítások *M. Born*-tól származnak.

Alapul a számításokhoz s a későbbi számításokhoz is az szolgált, hogy a hidratációs munkát egyenlőnek veszik a vákuumban lévő ion által hordozott végtelen kiterjedésű tér elektrosztatikus energiája és a vízben mint dielektrikumban lévő ion terének elektrosztatikus energiája közötti különbséggel.

Born, aki felállította az ionhidratációs munka elméleti meghatározásának fizikai alapjait, még figyelmen kívül hagyta azt a dielektromos telítődést, amely a vízben az ion környezetében a hatalmas erőtér hatására létrejön és így a hidratációs munkára egy g -molnyi ionra vonatkoztatva a

$$(4) \quad \mu_H = \frac{z^2 e^2}{2r} A \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \text{ erg/mol}$$

képletet nyerte.

* Lásd [4] 995. o.

** Lásd [4] 1002. o.

*** Lásd [4] 1001. o.

Itt :

- z : az ion vegyértéke ;
- e_0 : az elemi töltés ;
- r : az ion sugara ;
- A : az Avogadro—Loschmidt-szám ;
- ϵ : az oldószer (víz) dielektromos állandója.

Born e képletével nyert értékek azonban csak nagyságrendileg egyeznek a kísérleti úton meghatározottakkal ; előbbiek 30—40%-kal nagyobbak az utóbbiaknál.

A viszonylag nagy eltéréseknek legalább öt főoka lehet :

1. Az ionok és vízmolekulák kölcsönhatásának létrejöttékor (azaz a hidratálódáskor) nemcsak elektrosztatikus energiák, hanem más természetű energiák is szerepet játszanak, s ezeket a számítás figyelmen kívül hagyja.

2. Az ionok közvetlen közelében a vízben dielektromos telítődés áll elő, ami azt eredményezi, hogy itt a víz dielektromos állandója kisebb a tiszta víznél és kisebb az iontól távolabb mutatkozó dielektromos állandónál.

A Born-féle számítás viszont a vízzel az ion közelében is úgy számol, mint egy a tiszta vízzel egyenlő dielektromos állandójú dielektrikummal.

3. Az elektrolitoldatok látszólagos mólterfogatából, tehát az ionhidratációs munkáktól független kísérleti adatokból arra kell következtetni, hogy a vízmolekulák időátlagban nem tudják az ionokat, illetve a kisebb ionokat annyira megközelíteni, mint amennyire az ionok a kristályrácsban egymást megközelítik. Tehát az ionok úgy tűnnek fel hidratált állapotban, mintha sugaruk megnövekedett volna. Pontosabban : a gömbalakúnak tekintett ion középpontja és az őt közvetlen szomszédként körülvevő s ugyancsak gömbalakúnak feltételezett vízmolekulák középpontja közti távolság időbeli átlaga nagyobb, mint az ion és a vízmolekulák sugarának összege. Ennek megfelelő *ionsugárkorrekciót* a Born-féle számítás nem vesz tekintetbe.

4. A vízmolekula dipólusa, pontosabban kvadropólusa aszimmetrikusan helyezkedik el a gömbalakúnak tekintett vízmolekula belsejében (lásd [1] 10. ábra).

5. Az ionnal közvetlenül szomszédos vízmolekulák másképp helyezkednek el egy pozitív és egy negatív ion körül. Előbbi esetben a vízmolekula dipólusmomentuma radiális irányba mutat, utóbbi esetben pedig nem, hanem a H—O irány áll be a sugár irányába az ion középponthoz képest (lásd : [1] 13. ábra, valamint [7] 3. és 4. ábra).

A későbbi keletű számítások arra törekedtek, hogy a Born-féle számításoknál mutatkozó eltéréseket és ezek említett okait kiküszöböljék.

Az egyéb erők elméleti számításbavételére még nem történt próbálkozás, bár a félempirikusan számított vízkompressziós munka ezt is tartalmazza (lásd később).

T. J. Webb [14] a Born-féle fizikai alapon indul el, de számításba veszi a víz dielektromos telítődését is, vagyis azt, hogy az ion nagy erőterében a dielektromos állandó már nem független a térerősségtől ; viszont a számításhoz a dielektromos állandó és a térerősség közötti kapcsolat kiszámítására a polarizáció Debye-féle :

$$(5) \quad P = N \left\{ \alpha E + \mu L \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \right\}$$

képletet használja fel; cikke a dipolfolyadék-elméletek előtti időből való, amely az említett mennyiségek között az

$$(6) \quad \epsilon E = (4\pi \alpha N + 1) E + 4\pi N \alpha L \left(\frac{\mu E}{kT} \right)$$

transzcendens egyenlethez vezet. Itt

$L(x)$: az ú. n. Langevin-függvény $L(x) = \operatorname{ctgh} x - \frac{1}{x}$

P : a dielektromos polarizáció;

N : a vízmolekulák száma köbcentiméterenként;

α : a vízmolekula polarizálhatósága ($= 1,50 \cdot 10^{-24}$);

E : a térerősség;

μ : a vízmolekula permanens dipolmomentuma ($= 1,94 \cdot 10^{-18}$);

k : a Boltzmann-állandó ($= 1,38 \cdot 10^{-17}$);

T : az abszolút hőmérséklet;

ϵ : a víz dielektromos állandója (mint E függvénye).

Megjegyezzük, hogy (6) $T = 298,1^\circ \text{C}$ esetében a következő alakot ölti:

$$(7) \quad \epsilon E = 1,628 E + 8,12 \cdot 10^5 L(4,71 \cdot 10^{-5} E).$$

Webb ezenkívül még két más körülményt is figyelembe vesz a hidratációs munkák számításánál. Először is elméleti úton az elektrosztatikus erőkből és a víz állapotegyenletéből meghatározza azt a térfogatcsökkenést, amelyet az ion az ú. n. elektrosztrikció által az őt körülvevő vízben okoz, mint az ionsugár függvényét. Majd ebből — ugyancsak az ionsugár függvényében — kiszámítja a vízkompresszió munkáját s a számított hidratációs munkákat ezzel korrigálja. Ezek a korrekciók azonban kicsiny, az ion dimenziójától függően $0,01-1,85 \text{ kg-kal/mol}$ között változó értékek, amelyeket a továbbiakban elhanyagolunk. Másodszor pedig az elméletileg számított elektrosztrikciós víztérfogat csökkenési értékből, továbbá a NaCl és KCl végtelen hígításra extrapolált — látszólagos moltérfogatából, valamint a kísérleti ionhidratációs munkákból következtetést von le az alkáli fémionok és a halogénionok ionsugárkorrekciós értékére vonatkozóan, s ezt az értéket az alkáli fémionok esetében $0,50-0,55 \text{ \AA}$ -nek, halogénionok esetében pedig $0,42-0,44 \text{ \AA}$ -nek találja. E következtetésnél azonban abból a tapasztalattal ellenkező (lásd: [11] 43.) feltevésből indul ki, hogy az ion elektrosztrikciós hatása független töltésének előjelétől.

Végeredményben tehát *Webb* az elméletileg meghatározott elektrosztrikciós víztérfogat-csökkenésekből kiszámított ionsugárkorrekciókat veszi alapul, számításbaveszi a dielektromos telítődést, de *Debye*-nek folyadékokra pontatlan, csak tiszta víz esetében 25°C -on $78,54$ helyett $14,40$ -et eredményező képlete segítségével. Végül pedig a nyert eredményeket a vízkompresszió munkájával korrigálja. Az így nyert értékeket és páronkénti kombinációjukat tartalmazza a 2. táblázat.

Latimer, *Pitzer* és *Slansky* [9] kísérleti eredményeik alapján kiszámították, mekkora értéket kell a Born-féle (4) képletbe helyettesíteniök, hogy a mért értékekkel egyező eredményt kapjanak. Megállapították, hogy jó

egyezés érhető el a tapasztalattal, ha az összes alkáli fémionokra 0,85 Å-mel, az összes halogénionokra 0,1 Å-mel növelik az ion sugarát és az így kapott sugárértékeket helyettesítik (4)-be. Az így nyert hidratációs munkákat tünteti fel a 3. táblázat.

Evvel a módszerrel szemben mindenesetre fel kell vetni azt az elvi kifogást, hogy a vizet konstans dielektromos állandójúnak tekinti. Ez semmi esetre sem felel meg a valóságnak.

A másik kifogás, amelyet fel kell vetni, a következő: az ionsugárkorrekciókat egyszerűen úgy választották, hogy a tapasztalattal egyező értékeket kapjanak, pedig az alkáli halogenidek végtelen hig oldatra vonatkozó látszólagos moltérfogatából, valamint azon empirikus görbékből, amelyek a víz sűrűségét az ionok környezetében leírják [10], ki lehet számítani azt, hogy mennyire tudják a vízmolekulák az egyes ionokat megközelíteni, vagyis ezen az alapon, tehát a hidratációs munkák számításától független úton, meg lehet határozni az ionsugárkorrekciókat, pontosabban az ionközéppont és az ionnal közvetlenül szomszédos gömbalakúnak feltételezett vízmolekulák középpontjának átlagos távolságát. Az erre vonatkozó számítások a közeljövőben kerülnek publikációra. Így az Na , K , Rb és Cs ionra (Webb másként meghatározott értékével összhangban) egyöntetűen $\Delta r = 0,5$ Å, a F^- ionra pedig $\Delta r = 0,15$ Å adódik. Ezen a módon az Li ion sugárkorrekciójára vonatkozóan semmit sem tudunk megállapítani (a 4. táblázat ezért nem tartalmaz az Li ionra vonatkozólag adatot), a Cl , Br és J -ionra pedig azt, hogy sugaruk minden valószínűség szerint változatlan marad, azaz a vízmolekulák teljesen megközelítik őket ($\Delta r = 0$). Látjuk, hogy a halogénionokra vonatkozó ionsugárkorrekciók már nem egyeznek a Webb-féle értékekkel.

Ezért a hidratációs munkák újabb elméleti meghatározásánál a Na^+ , K^+ , Rb^+ és Cs^+ ion esetében 0,5 Å, az F^- ion esetében 0,15 Å, a többi halogénionnál pedig 0,0 Å ionsugárkorrekciót vettük alapul.

Ezenkívül figyelembe vettük azt a dielektromos telítődést is, amely az ion közeli környezetében az ion hatalmas erőterének hatására bekövetkezik. Erre azonban *Debye* képlete a fentemlített oknál fogva nem lévén alkalmas, a dipolfolyadékok modern elméletét használtuk fel. *Debye* elméletét *Onsager* [13], *Kirkwood* [8], majd *F. Booth* [2] fejlesztették tovább, illetve alkalmazták folyadékokra. Ez elméletek közös vonása, hogy csak homogén tér esetre vannak kidolgozva. *Onsager* és *Kirkwood* elmélete többek közt abban különbözik egymástól, hogy előbbi semmi közelebbit nem tételez fel a víz szerkezetéről, utóbbi ellenben a víz szerkezetéről szóló ismereteinkre van alapítva*. Előbbi körülbelül 30-at szolgáltat a 25 °C-os víz dielektromos állandójára kis térerősségnél, utóbbi pedig 70-et (78,52 helyett). *Booth* mindkét elméletet továbbfejlesztette. A *Kirkwood*—*Booth*-féle

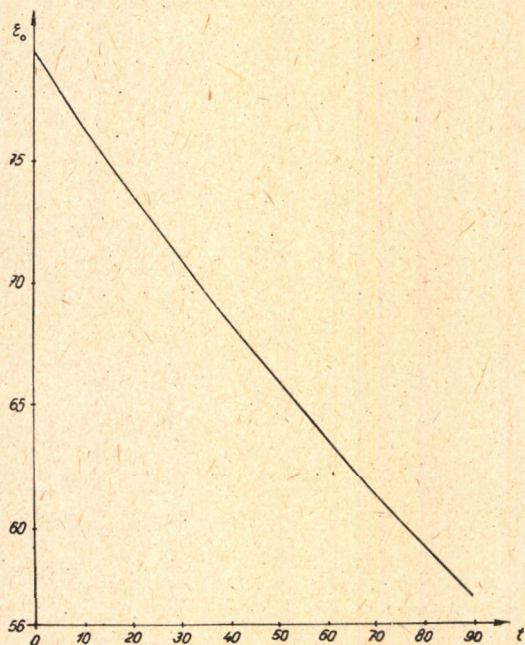
$$(8) \quad \varepsilon E = n^2 E + \frac{28\pi N_0 (n^2 + 2) \mu}{3\sqrt{73}} L \left\{ \frac{\sqrt{73} (n^2 + 2) \mu}{6 k T} E \right\}$$

(T), n : a víz törésmutatója 25° C-on

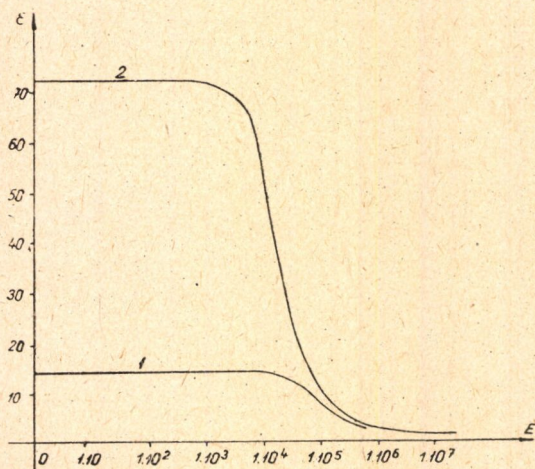
$$(9) \quad \varepsilon E = 1,7756 E + 8,3748 \cdot 10^5 L (2,535 \cdot 10^{-4} E)$$

* Lásd [8] 915—917., illetve (18)—(23) egyenlet.

képlet kis térerősség esetében igen jól megközelíti (72,55) a tapasztalati értéket. (78,54). Nagyobb térerősségre vonatkozóan egyelőre nincs mód a képlet közvetlen ellenőrzésére, mert nem tudunk olyan nagy térerősséget előállítani, melynél a telítődés már számottevő lenne [12]. A Kirkwood—Booth-képlet a dielektromos állandónak a hőmérséklettől való függését aránylag jó közelítéssel írja le (lásd az 1. ábrát). A 2. ábra a dielektromos állandót, mint a térerősség függvényét mutatja be a Debye-, illetve a Kirkwood—Booth-féle képlet esetében.



1. ábra. A dielektromos állandó kis térerősségekre a hőmérséklet függvényében



2. ábra. A dielektromos állandó változása
1 Debye, 2 Kirkwood-Booth szerint

A (9) egyenlet felhasználásával *Kempelen Márta* kiszámította a hidratációs munkát, mint az ionsugár függvényét 1, 2 és 3 vegyértékű ion esetében. Ezt a függvényt ábrázolja a 3. ábra, melyből tetszésszerinti ionsugár esetében leolvasható a hozzá tartozó ionhidratációs munka.

A hidratációs munkát a következőképpen számítottuk. Kiszámítottuk az egy ion által létrehozott elektromos tér szabadenergiáját vákuumban és dielektrikumban s a kettőt kivontuk egymásból.

A vákuumban a szabadenergiát a következő képlettel kaptuk:

$$(10) \quad \frac{(ze_0)^2}{2r_0},$$

ahol z a töltés száma, e_0 az elemi töltés, r_0 a cm-ben mért sugár. A dielektrikumban a szabadenergiát a következő integrál adja:

$$(11) \quad F = \int_{r_0}^{\infty} (4\pi\varphi) r^2 dr,$$

ahol φ az elektromos tér szabadenergiájának térfogati sűrűsége.

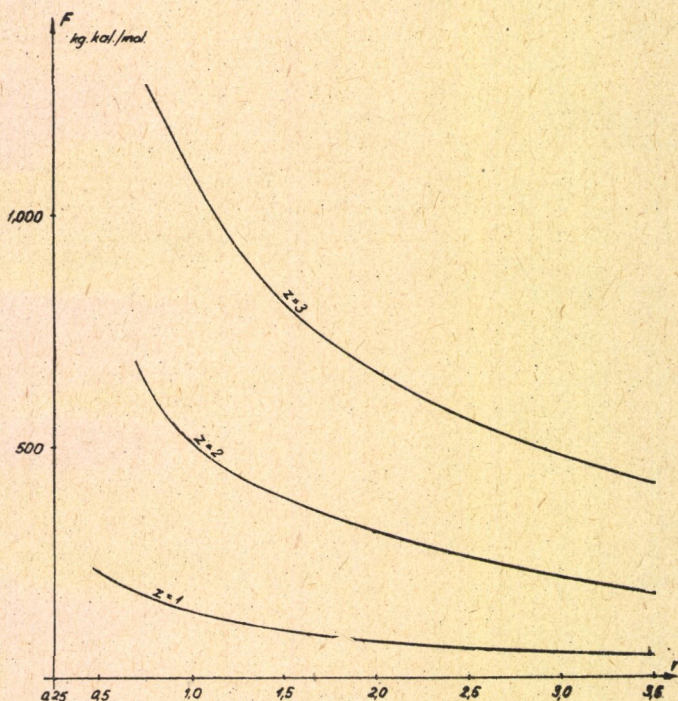
A hidratációs munka ezek szerint

$$(12) \quad \mu_H = \frac{(z e_0)^2}{2r_0} - F.$$

Ismert összefüggés alapján

$$(13) \quad 4\pi\varphi = \int_0^E \varepsilon E dD_1$$

ahol E a D dielektromos indukcióérték esetén fellépő térerősség.



3. ábra

A Kirkwood—Booth-képlet alapján az iontól r távolságban ható térerősséget a (8) egyenlet gyöke adja, amit grafikusán oldottunk meg.

(13)-ban az integrálás elemi módszerrel elvégezhető

$$(14) \quad \int_0^E \varepsilon E dD = \frac{a}{2} E^2 + b E L(cE) - \frac{b}{c} \left(\log \frac{shcE}{cE} \right),$$

ahol a , b , c a (8) képlet állandói

$$a = n^2; b = \frac{28}{3\sqrt{73}} N_0 \pi (n^2 + 2) \mu; c = \frac{\sqrt{73}}{6} \frac{\mu (n^2 + 2)}{kT}$$

A (11) integrál numerikusan kiszámítható. Addig az r értékig számítjuk, míg ε -nak a harmadik jegye keveset tér el ε_∞ -tól. r -tól ∞ -ig az integrált a következő formula adja :

$$(15) \quad \frac{1}{2} \int_r^\infty \varepsilon E^2 r^2 dr = \frac{(ze_0)^2}{2\varepsilon_\infty} - \frac{10^8}{r}$$

Ha az említett 0,5 Å (*Na*, *K*, *Rb*, *Cs*), 0,15 Å (*F*⁻) és 0,0 Å (*Cl*, *Br*, *J*) ionsugárkorrekció elfogadásával a Kirkwood—Booth-képlet alkalmazásával számítjuk ki az ionok hidratációs munkáit s ezekből a megfelelő elektrolitokét, akkor a kísérletiéknél körülbelül 10%-kal nagyobb értékeket nyerünk. Ez értékeket tartalmazza a 4. táblázat.

Az elméleti és kísérleti értékek közötti eltérés valószínűleg az ismertetett számítások azon hiányosságából ered, hogy két, a Born-féle számítással kapcsolatban már említett lényeges körülményt nem vettünk számításba. Ezek egyike, amelynek jelentőségére *Schay Géza* hívta fel a figyelmünket, abban áll, hogy a dipólus aszimmetrikusan helyezkedik el a vízmolekula belsőjében és ennek következtében a dipólus minden esetben távolabb van az iontól, mint a vízmolekula külső felülete s ezenkívül a dipólus a negatív ionhoz közelebb kerül, mint a pozitív ionhoz (ha az ionfelület és a vízmolekula középpontja közötti távolság a kétfajta ion esetében egyenlő).

A második lényeges körülmény, amelyet a fentiekben számításán kívül hagytunk az, hogy pozitív ion szomszédságában a vízmolekula átlagos dipolmomentuma radiális irányú, negatív ion szomszédságában ellenben nem, mert a vízmolekulát H-híd köti az ionhoz s így a H—O kötés áll be az ion középponthoz képest sugárirányban [1]. Ez azt jelenti, hogy a Kirkwood—Booth-képlet alkalmazása a negatív ion körüli legbelső molekuláris vígrétegre számottevő hibával jár. Valószínűleg ennek a körülménynek a következménye az is, hogy a vízmolekulák középpontja (időátlagban) jobban megközelíti a negatív ionokat, mint a pozitívokat.

Az ionhidratációs munkák elméleti kiszámítása továbbfejlesztésének többek között arra kell irányulnia, hogy e két elhanyagolt körülményt is számításbavegye.

Befejezésül rá kell mutatni az ionhidratáció ismertetett számításának következő elvi hibaforrására.

A Kirkwood—Booth-képlet csak homogén elektromos erőterre van levezetve, kérdés, hogy elég pontos-e ez az ion nagymértékben inhomogén erőterében is. Igaz viszont, hogy az egyenlet állandóinak variálása csak csekély mértékben befolyásolja az ionhidratációs munkák értékét.

1. táblázat

Az alkálihalogenidek kísérleti hidratációs munkái (szabad entalpiái) 25° C-on, *Latimer, Pitzer és Slansky* [9] szerint : kg-kal/mol.

	F	Cl	Br	J
Li	229,2	198,7	191,5	182,4
Na	202,6	173,4	167,1	159,0
K	186,3	157,1	150,7	142,9
Rb	179,1	151,5	145,0	137,6
Cs	174,7	142,8	138,2	130,7

2. táblázat

Az alkáli fémionok, a halogénionok, valamint az alkálihalogenidek hidratációs munkájának Webb-féle [14] elméleti értékei 25° C-on kg-kal/mol

		F	Cl	Br	J
Li	—	87	70	66	61
Na	99	186	169	165	160
K	82	169	152	148	143
Rb	77	164	147	143	138
Cs	71,5	158,5	141,5	137,5	132,5

3. táblázat

Az alkálifémionok, a halogénionok és az alkálihalogenidek hidratációs munkájának Latimer, Pitzer- és Slansky-féle [9] elméleti értékei 25° C-on kg-kal/mol.

		F	Cl	Br	J
Li	115	114	84	78	70
Na	90	229	199	193	185
K	74	204	174	168	160
Rb	67	188	150	152	144
Cs	—	181	151	145	137

4. táblázat

Az alkálifémionoknak, a halogénionoknak és az alkálihalogenideknek a Kirkwood—Booth képlet alapján a 3. ábra szerint számított hidratációs munkái 25° C-on kg-kal/mol. Ionsugárkorrekciók: $\Delta r_+ = 0,5 \text{ \AA}$; $\Delta r_F = 0,15 \text{ \AA}$, $\Delta r_- = 0,0 \text{ \AA}$ (Cl, Br, J)

			Cl	Br	J
Li	—	104,6	89,0	83,2	75,8
Na	108,1	212,7	197,1	191,3	183,9
K	88,2	192,8	177,2	171,4	164,0
Rb	82,2	186,8	171,2	165,4	158,0
Cs	74,5	179,1	163,5	157,7	150,3

IRODALOM

- [1] J. D. Bernal & R. H. Fowler: J. Chem. Phys. 1. 515 o. (1933)
- [2] F. Booth: J. Chem. Phys. 19, 391. o. (1951)
- [3] M. Born: Z. Physik 1, 4. o. (1920)
- [4] A. Eucken: Lehrbuch der chemischen Physik (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig) 3. Auflage, 1949.
- [5] K. Fajans: Verh. dtsh. Physik. Ges. 21 549. o. 709 o. 714. o. (1919)
- [6] Freud Géza: Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei 3, 394. o. (1953)
- [7] J. B. Hasted, D. M. Ritson & C. H. Collie: J. Chem. Phys. 16, 1. (1948)
- [8] J. G. Kirkwood: J. Chem. Phys. 7. o. 911. o. (1939)
- [9] W. Latimer, K. S. Pitzer & C. Slansky: J. Chem. Phys. 7. o. 108. o. (1939)

- [10] *Lengyel Sándor*: Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei 3, 367. o. (1953).
 [11] *S. Lengyel, E. Zöld, D. Dobos & M. Déri*: Acta Chem. Hung. 3, 13 (1953.)
 [12] *J. Malsch*: Physik. Zs. 29, 770. o. (1928.).
 [13] *L. Onsager*: J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 o. (1936.).
 [14] *T. J. Webb*: J. A. Chem. Soc. 48, 2589 o. (1926.).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ

Ш. Лендьель и М. Кемпелен

Резюме

Считаясь с диэлектрическим насыщением, авторы высчитывают работу гидратации щелочных галогенных соединений. Отклоняясь от расчета Вебба, они принимают во внимание новейшие данные Кирквуда и Буса о диэлектрическом поведении воды.

THEORETISCHE HYDRATATIONSWÄRMEBESTIMMUNGEN

S. LENGYEL UND M. KEMPELEN

Zusammenfassung

Es wird unter Berücksichtigung der dielektrischen Sättigung die Hydratationsarbeit der Alkalihalogenide berechnet. Abweichend von Webb's Berechnungen, werden die neueren Resultate von Kirkwood und Booth bezüglich des dielektrischen Verhaltens des Wassers berücksichtigt.