

تحقیق در هدایت الکتریکی و عدد انتقال بنزن متادی سولفونات سدیم

نوشته

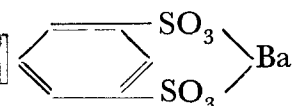
ح - پازنده

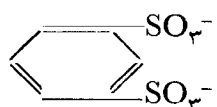
دانشکده فنی

پیشگفتار

پیشرفت تئوری‌های جدید انگیزه‌ای برای بررسی در خواص الکترولیت‌های قوی ۲-۲ در آب گردیده است. بعضی خواص غیرعادی سولفات روی موجب تجسس برای یافتن یک الکترولیت ۲-۲ دیگر که تحت اثر هیدرولیز قرار نگرفته و یا ایونهای آن قادر به تشکیل بند کووالانسی با آب یا ایونهای بابر مخالف دیگر نباشد گردید. در اینصورت بنظر رسید که الکترولیت قوی بنزن متادی سولفونات بارییم -

حائز مشخصات لازم باشد ولی برای توجیه تئوری مقدار هدایت کیوالان آنیون



دی سولفونات  مورد نیاز واقع شد این رساله مطالعات لازم در اندازه گیری هدایت ملح

متادی سولفات سدیم را تشریح مینماید. مقدار بدست آمده $\lambda^{\circ} = 0.966 \text{ ohm}^{-1} \text{equiv.}^{-1} \text{cm}^2$ میباشد پس از بررسی و تحقیق معلوم شد که در محلول‌های رقیق هدایت مربوطه با شیب منحنی در رقت‌های زیاد که بوسیله معادله onsager تعیین شده است مطابقت کامل دارد و در غلظت‌های بالاتر انحراف در جهت صحیح پیش بینی شده میباشد که مقدار عددی آن بوسیله جملات باتوان بالاتر معادله Electrophoretic محاسبه میگردد. جهت انحرافی که بعضی از الکترولیت‌های ۱-۲ و ۲-۱ در محلول‌های رقیق نیز از معادله onsager نشان میدهند جالب بنظر میرسد که تأثیر شعاع کاتیون در هدایت را مورد مطالعه قرار دهیم. اندازه گیری هدایت ملح بنزن متادی سولفونات سدیم نیز یک قدم تحقیقی در این راه میباشد.

I - دیپاچه

از زمانی که آرنیوس (۱) در سال ۱۸۸۳ از مطالعات هدایت محلول‌های آبی اسیدها فرض کرد که محلول یک الکترولیت محتوی ایونهای آزاد میباشد محلول این ایونها بمقدار وسیعی مطالعه شده است. کهلر و شونگام مطالعه یک چنین محلولهایی متوجه شد که اکسیژن و هیدروژنی که تمایل به جذب در سطوح الکترودها را دارند اگر قطب‌ها عوض شوند در محلول حل میشوند این موضوع سبب شد که او در آزمایشهای هدایت سنجی جریان آلترناتیو بکار برد و چون جذب سطحی متناسب با سطح میباشد از اینجهت الکترودهای پلاتینی را با پلاتین سیاه روکش کرد کهلر و شونگام (۲) کسی که اهمیت درجه حرارت در هدایت سنجی را تأکید کرد خود آزمایشهای دقیقی در تعیین هدایت املاح انجام داده است و نتایج عددی او روی کلرور پتاسیم هنوز دارای اعتبار کافی میباشد.

چون هدایت مخصوص محلول مربوط به هدایت یک سانتیمتر مکعب از آن میباشد بنابراین لازم است که ثابت ظرف $\frac{d}{A}$ اندازه‌گیری شود (سطح الکترودها A و فاصله‌ای که دو الکترودها را از هم جدا میکند d میباشد).

در ۱۹۲۳ پارکر (۳) مشاهده کرد که ثابت ظرف در حقیقت کاملاً ثابت نمیشد بلکه با مقاومتی که اندازه‌گیری میشود تغییر مینماید.

Shedlovsky و Jones و Bollinger (۴) ثابت کردند که اثر فوق‌الذکر مربوط به ظرفیت الکتریکی ظرف بوده و ظرف جدیدی طرح کردند که کاپاسیته در آن بمقدار حداقل خود تقلیل یافت Jones و همکارانش با تغییراتی در تکنیک کار یعنی استعمال حمام روغنی و پیل ویتستون مخصوص و تقویت کننده حساس با گوشی تلفن توانستند نتایج با دقت زیادی بدست آورند (۲۰ درصد).

هر تئوری مدرن هدایت سنجی باید بر اساس فرضیه تصادم ایونها با یکدیگر بر اثر جنبش حرارتی (thermal motion) و قوای جاذبه و دافعه الکتریکی آنها استوار باشد.

Onsager (۶) در سال ۱۹۲۹ با استفاده از نتایج تئوری Debye-Hückel (۵) مربوط به جاذبه و دافعه بین ایونها Ionic Interaction توانست از روی خواص حلال، خواص الکترولیت‌های ۱-۱، هالوژ نورهای قلیائی خاکی ۱-۲ و هالوژنور خاکی‌های نادر ۱-۳ را محاسبه نماید.

انحراف هدایت محلولهای ۱-۲ و ۲-۲ از این تئوری به تشکیل زوج ایونی (Ion Pair Formation) نسبت داده شده است.

منظور از مطالعات نظری و تجربی J.L. Dye (۷) و همکارانش بر روی نمک $ZnSO_4$ اندازه‌گیری $\lambda^\circ_{Zn^{++}}$ از روی هدایت $Zn(ClO_4)_2$ بوده است.

این محققین متوجه شدند که نتایج بدست آمده بمیزان زیادی حتی در محلول های رقیق از فرمول Onsager سرپیچی مینماید احتمالاً اختلاف بعلت هیدرولیز ایون Zn^{++} ویا تمایل این ایون به تشکیل بند کووالانسی میباشد. در مورد $K_4Pt(CN)_6$ که برای آن نیز چنین عدم توافقی دیده شده است (۸) ساختمان فضائی اکتائندریک (Square Coplanar) ممکن است احتمال اتصال ملکولهای آب برئوس اکتائندرا بدهد اختلافات مشاهده شده موجب گردید تا تحقیقاتی روی الکترولیت های ۱-۲ و ۲-۱ دیگری که درجه تفکیک نمک آن ها در محلولهای آبی کمی کم است و احتمال تشکیل بند کووالانسی در میان نیست شروع گردد.

منظور از مطالعه بنزن متادی سولفونات سدیم $Na_2C_7H_4(SO_3)_2$ یک قدم اولیه در بررسی خواص الکترولیت های ۲-۲ میباشد این بحث شامل مطالعه $BaC_7H_4(SO_3)_2$ میباشد که قبلاً نیز شروع شده است (۹). اندازه گیری هدایت $Na_2C_7H_4(SO_3)_2$ بمنظور تعیین مقدار λ° مربوط به آنیون $C_7H_4(SO_3)_2^{--}$ میباشد. بعلاوه مطالعه اثر نوع کاتیون در روی هدایت ضرورت فراوان دارد بعضی املاح دیگر بنزن متادی سولفونات مانند $Li_2C_7H_4(SO_3)_2$ و $[N(CH_3)_4]_2C_7H_4(SO_3)_2$ و $[N(Bu)_4]_2C_7H_4(SO_3)_2$ برای تعیین اثر بزرگی کاتیون در هدایت نیز مطالعه خواهد شد یک چنین اثری اخیراً اهمیت زیادی در مورد الکترولیت های ۱-۲ پیدا کرده است (۱۰). دانیل (۱۱) هنگام الکترولیز در ظرف سه قسمتی دریافت که ایونهای مثبت و منفی بمقدار مساوی الکتریسته حمل نمی نمایند بدیگر سخن ایونهای مختلف وقتی تحت تأثیر یک یک میدان الکتریکی قرار گیرند دارای سهولت حرکت یکسان نمیشوند این درست برخلاف نظریه اولیه آرنیوس میباشد که باشبته نقصان هدایت اکیوالان را به کاهش تعداد ایونها نسبت داد و چنین پنداشت که تحرك ایون ها ثابت میباشد.

هدایت ایونی و عدد انتقال خود بوسیله رابطه :

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \quad \text{و} \quad t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$$

بهم مربوط میشوند بطوریکه t_+ و t_- اعداد انتقال و λ_+ و λ_- بترتیب هدایت های ایونی کاتیون و آنیون و Λ هدایت اکیوالان میباشد.

سه روش عملی برای اندازه گیری عدد انتقال بکار برده شده است.

۱ - روش هیتورف - این روش در گذشته مورد استعمال زیادی قرار میگرفت ولی امروزه بعلت صرف وقت زیاد و تجزیه دقیقی که لازم دارد کمتر مورد استفاده واقع میشود.

۲ - روش E.M.F. که شامل اندازه گیری عدد انتقال بروش پیل های یک مایعی بوده و باید الکترودها نسبت بهردو ایون رورسیبل باشند وبعلاوه دقت آنها محدود است.

۳ - روش مرز متحرك Moving Boundary که آزمایشهای مربوط بتوسط آن انجام شده است سرعت حرکت مرز بین دو مایع را اندازه گیری مینماید این روش نسبتاً سریع بوده و در زمان حاضر دقیق ترین نتایج را بدست میدهد.

عدد انتقال خود بعنوان یک آزمایش مستقل مؤید تئوری مورد بحث بوده و اغلب اتفاق می افتد که عدد انتقال الکترولیت های غیر قرینه انحراف بیشتری از قانون Onsager نسبت به هدایت نشان داده و از اینجهت حساس تر میباشند .

II - تئوری

الف - تئوری Debye - Hückel راجع باثرات بین ایونها Ionic Interaction
قانون حد Debye - Hückel پیشگوئی هائی راجع به تئوری ایونی مینماید که در غلظت های خیلی کم با نتایج تجربی موافقت دارد ولی تئوری مزبور در غلظت های خیلی زیاد صدق نمیکند .
Debye و Hückel برای بسط تئوری خود فرضیه هائی ساختند که در بیشتر حالات برای غلظت های خیلی زیاد دارای اعتبار نمی باشد :

۱ - ایونها مانند کرات متراکم و غیر قابل قطبی شدن عمل میکنند - این فرضیه فاصله متوسط بین نزدیکترین ایونها را برای هر الکترولیت تعیین میکند و فرض شده است که ایونها قادر نیستند بداخل این فاصله نفوذ نمایند و بار الکتریکی بطور کروی ایونها را احاطه کرده است . باید انتظار داشت که این فرضیه در مورد ایونهای خیلی بزرگ که طرز قرار گرفتن بار الکتریکی بدور آنها قدری نامنظم میشود دارای اعتبار نباشد

۲ - فرض میشود که محلول دارای ثابت دی الکتریک یکنواخت باشد - ملکولهای حلال عملاً دارای بعد یکسان با ایونها هستند ولی بطور متوسط اگر چند عدد از ملکولهای حلال بتوانند بین یک زوج از یونها قرار گیرند فرضیه محیط با ثابت دی الکتریک یکنواخت مفهومی نخواهد داشت . ثابت دی الکتریک ملکولهای آب بحال اتصال (bound water) مساوی ملکولهای آزاد آب در حالت خلوص نمیشد بعلاوه کارهای Collie, Hitson, Hasted (۱۳) نشان داده است که ثابت دی الکتریک محلول کمتر از حلال خالص میباشد .

۳ - مقدار متوسط توزیع بار الکتریکی نسبت بزمان را میتوان جانشین توزیع لحظه ای بارها نمود
The time average charge distribution can replace the instantaneous distribution
در استعمال توزیع بار الکتریکی متوسط نسبت بزمان ایونها در معادله Poisson نیروی لحظه ای اثرات بین یونها نادیده گرفته شده است این نیروها موجب پیدایش عبارتی بنام «Fluctuation term» میگردد که تعیین مقدار عددی آن بحث مفصلی برای یک مطالعه چندین ساله بوده است . با ابداع یک روش نیمه تئوری بوسیله Bjerrum (۱۴) و Fuoss و Kraus (۱۵) و پیشنهاد فرضیه تشکیل زوج ایونی راه حل خوبی برای توجیه الکترولیت های قرینه پیدا شد . بهر حال این موضوع بطور کامل کیفیت الکترولیت های غیر قرینه را بیان نمیکند . پیشرفت های اخیر بر اساس استعمال مکانیک استاتستیک بوسیله Mayer و Poirier (۱۶) Kirkwood (۱۷) و Meeron (۱۸) باین مسئله جواب داده است .

اثرات بین ایونها مربوط به دایون با بار معین بنوع بار ، ساختمان و خاصیت قطبی شدن ایونها و همچنین به بزرگی ، ساختمان ، عزم قطبی dipole moment و خاصیت قطبی شدن ملکولهای حلال که با

ایونها وارد فعل وانفعال میشوند بستگی دارد هنگامی که اثرات بین یون و حلال افزایش یابد اثرات بین یونها کاهش مییابد و هرگاه اثرات بین یون و حلال کاهش یابد اثرات بین یونها افزایش پیدا میکند و زوج های ایونی (ion pairs) تشکیل میشوند و وقتی اثرات بین یون و حلال ضعیف باشد احتمالاً ترکیبات سه گانه و یا بالاتر تشکیل میشوند.

۴- در محلول های رقیق - تئوری Debye و Hückel در مورد نمکهای معمولی ۱-۱ مانند KCl

در محلول های آبیکی تا غلظت ۰.۰۱ N بخوبی قابل اطلاق میباشد بالاتر از این غلظت هم تقریب های فیزیکی و هم ریاضی نقص میشوند.

مزیت اساسی تئوری Debye و Hückel اینست که بتوسط آن میتوان پتانسیل الکترواستاتیک (Ψ) یک نقطه در داخل محلول را بر حسب غلظت، بارایون ها و خواص حلال تعیین کرد این فرمول بوسیله ترکیب معادله Poisson مربوط به تئوری الکترواستاتیک:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = - \frac{\rho}{D}$$

با معادله مکانیک استاتستیک مربوط به تقسیم بار الکتریکی حاصل میشود فرمول منتهجه برای پتانسیل Ψ_j عبارت خواهد بود:

$$\Psi_j = \frac{-Z_j \epsilon}{D} \times \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} \times \frac{e^{-\kappa a}}{r}$$

Ψ_j بار الکتریکی مربوط با یون مرکزی Z_j ، والانس یون مرکزی، ϵ بار الکتریکی و D ثابت دی الکتریک میباشد «a» فاصله محدودی است که ایونهای دیگر نمیتوانند از این فاصله با یون مرکزی نزدیکتر شوند و کاپا κ که نباید آنرا با هدایت مخصوص اشتباه کرد

$$\kappa = \left(\frac{\epsilon \pi \epsilon^2}{DKT} \sum_i n_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$\frac{1}{\kappa}$ که بر حسب سانتیمتر میباشد ضخامت اتمسفر ایونی را بدست میدهد.

ب - تئوری هدایت بوسیله Onsager

فرمول عمومی Debye - Hückel بخوبی قادر است که خواص ترسود بنامیکی محلول های رقیق را بیان نماید ولی توجیه هدایت ساده محلول های رقیق بوسیله Debye - Hückel کاملاً قابل قبول نبود. بهر جهت تصحیحات و تغییرات لازم در فرمول بتوسط Onsager (۱۹) کسی که هدایت و دیفوزیون محلول الکترولیت هارا مطالعه میکرد داده شد Onsager با در نظر گرفتن اثرات کمی عوامل هدایت، تئوری خود را که در آن هدایت ایونی هر جزء در محلول های رقیق تابعی از غلظت میباشد بسط داد که در عین حال نتایج حاصل با تغییرات عدد انتقال نسبت به غلظت موافقت دارد.

حرکت یک یون تحت تأثیر یک میدان خارجی و پیدایش دو پدیده که از نيزوهای داخلی منتج میشوند مبهم میباشد: اول اثر تأخیری یا relaxation effect و دوم electrophoretic effect

۱ - اثر تأخیری یا relaxation effect - تاوقتی اتمسفر ایونی به حالت سکون میباشد یعنی تحت تأثیر یک میدان الکتریکی و یا نیروی برشی (Shearing force) قرار نگرفته است تا موجب حرکت یون نسبت به حلال گردد بطورکروی قرینه میباشد.

هرگاه یون تحت تأثیر نیروی خارجی مجبور بحرکت شود شکل متقارن اتمسفر ایونی آن بهم میخورد بعنوان مثال اگر یک یون بخصوص بطرف راست حرکت کند هرایون در طرف راست مجدداً اتمسفر ایونی خود را تشکیل خواهد داد در صورتیکه دانسیته الکتریکی در طرف چپ متدرجاً نقصان پیدا میکند سرعتی را که بازا آن اتمسفر ایونی در طرف راست تشکیل میشود و در طرف چپ از بین میرود بنام time of relaxation of the ionic atmosphere نامیده میشود.

Onsager برای محاسبه اثر تأخیری مربوط به time of relaxation با بکار بردن معادله جنبش و معادله پیوستگی توانست عبارتی برای توجیه فرم نامتقارن اتمسفر ایونی تنظیم نماید این روش مشتمل به استعمال نیروهای اصطکاک (frictional forces) و اثرات بین یونها (ionic interaction) بوده و منتج بیک معادله دیفرانسیل پیچیده میگردد جواب تقریبی این معادله نیروی کند کننده یا retarding force بوده که متناسب با جذر غلظت و موویلیته یون مورد نظر میباشد عبارت مزبور همچنین شامل ثابت دی الکتریک حلال و درجه حرارت میباشد.

۲ - اثر الکتروفورتیک electrophoretic effect - پدیده الکترواستاتیکی دیگری که تحرك یون را پائین میآورد اثر الکتروفورتیک میباشد. ایونهای که اتمسفر پیرامون یون مرکزی را تشکیل میدهند خود در سمت مخالفی حرکت میکنند چون این ایونها بصورت سولواته (Solvated) میباشد بنا بر این سعی میکنند که ملکولهای حلال را با خود حمل نمایند بطوریکه جریان معینی از ملکولهای حلال در جهت مخالف یون مرکزی که همان جریان اصلی میباشد ایجاد میگردد پدیده الکتروفورتیک معمولاً بزرگترین اثر را در روی هدایت اعمال میکند. فرمول بکار رفته برای محاسبه اثر الکتروفورتیک همان قانون استوکس در مورد سرعت حرکت یک کره متحرك از داخل یک محیط ویسکوز میباشد با قبول اینکه وضعیت بزودی بیک حرکت با سرعت ثابت (Steady State) میگرد که در آن مقدار جنبش از ایونها به حلال و یا بالعکس انتقال پیدا میکند.

برطبق تئوری Onsager هدایت الکترولیت بوسیله فرمول

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + \beta) C^{\frac{1}{2}}$$

بیان میگردد. α و β ثابت هائی هستند که بستگی بدرجه حرارت، ثابت دی الکتریک و ویسکوزیته دارند و Λ هدایت اکیوالان حد میباشد این معادله رابطه ساده ای برای اندازه گیری هدایت میباشد. اگر منحنی Λ

نسبت به $C^{\frac{1}{2}}$ رسم شود در اینصورت در مورد محلول رقیق نقاط خط مستقیمی را تشکیل میدهند که شیب آن برابر $\alpha A_0 + \beta$ میباشد.

برای نمکهای ۱-۱ شیب منحنی بمقدار جزئی باهم اختلاف دارند ولی وقتی که بارایونها افزایش یابد شیبها بمقادیر زیادی ازهم تفاوت پیدا میکنند.

فرم محدود معادله Onsager مورد استعمال زیادی در روش Extrapolation دارد.

ج - گسترش تئوری Onsager

۱ - تئوری Fuoss - Onsager - اخیراً Fuoss و Onsager (۲۰) با بررسی مجدد در معادله پیوستگنی (equation of Continuity) و شرایط حدی معادله دیفرانسیل و نیز در نظر گرفتن شعاع محدود برای ایون جملات دیگری نیز بمعادله قبلی خود اضافه کردند این محققین عبارت جدیدی برای relaxation field پیدا کردند معادله حاصل برای هدایت بصورت:

$$A = A_0 - (\alpha A_0 + \beta) C^{\frac{1}{2}} + DC \ln C + (J_1 C + J_2 C^{\frac{3}{2}}) (1 - C^{\frac{1}{2}})$$

میباشد (از جملات با درجه بالاتر از $C^{\frac{3}{2}}$ صرف نظر شده اند) و J_1, J_2 بستگی به شعاع ایونی، A_0 و بعضی خواص حلال دارد. D مستقل از شعاع ایونی میباشد این معادله فقط برای الکترولیت های قرینه صادق میباشد و رابطه مزبور در حلال هائی با ثابت دی الکتریک مختلف نتایج رضایت بخش برای شعاع ایونی و درجه آسوسیسیون مناسب داده است.

۲ - جملات با درجات بالاتر مربوط باثر الکتروفورتیک - Dye و Spedding با بسط تئوری Onsager و بکار بردن تابع توزیعی (distribution function) در پدیده الکتروفورتیک جملات با درجه بالاتر معادله را پیشنهاد کردند این موضوع بوسیله نتایج تجربی در آزمایشهای هدایت و اعداد انتقال هالوژنورهای قلیائی خاککی و خاکهای نادر تأیید شده است اخیراً انتگرالها بطریقه محاسبات عددی و استعمال ماشین حساب (۲۱) برای انواع بارها، شعاع های ایونی و غلظت های مختلف حساب شده است.

د - ایرادات وارد بر تئوریها

۱ - ساختمان حلال - ایونها در محلول تحت تأثیر یک میدان الکتریکی قوی ناشی از ملکولهای حلال میباشد. شدت این میدان بستگی بمقدار عزم قطبی (dipole moment) ملکولهای حلال دارد. برای آگاهی از میزان این تأثیر باید گفت هر قدر ملکولهای جسم کوچکتر باشند نیروی اثر کننده (interaction force) بین جسم و حلال بیشتر خواهد بود.

بطور کلی نتیجه اثرات بین حلال و ایون ممکن است بسه شکل خود را نمایش دهند: تأثیر روی حرکت ایونها، خواص سولواسیون و اثرات ایونها روی یکدیگر.

۲ - غلظت‌های زیاد - در کارهای عملی روی الکترولیت‌های ۱-۱ تا غلظت ۰.۱ ر. نرمال قانون هدایت حد Onsager صدق میکند بالاتر از این غلظت بعضی پدیده‌های گوناگون و پیچیده وارد عمل میشوند که نمیتوان بطور کمی مقادیر آنها را پیش‌بینی کرد بعنوان مثال ویسکوزیته محلول وقتی غلظت زیاد شود تغییر میکند و یک شبکه نیمه بلور (Quasi Lattice) تشکیل میشود و محققاً توزیع ایون‌ها (Ionic distribution) در محلول‌های خیلی غلیظ بر اساس قرار گرفتن ایون‌ها در بلور صورت می‌گیرد .

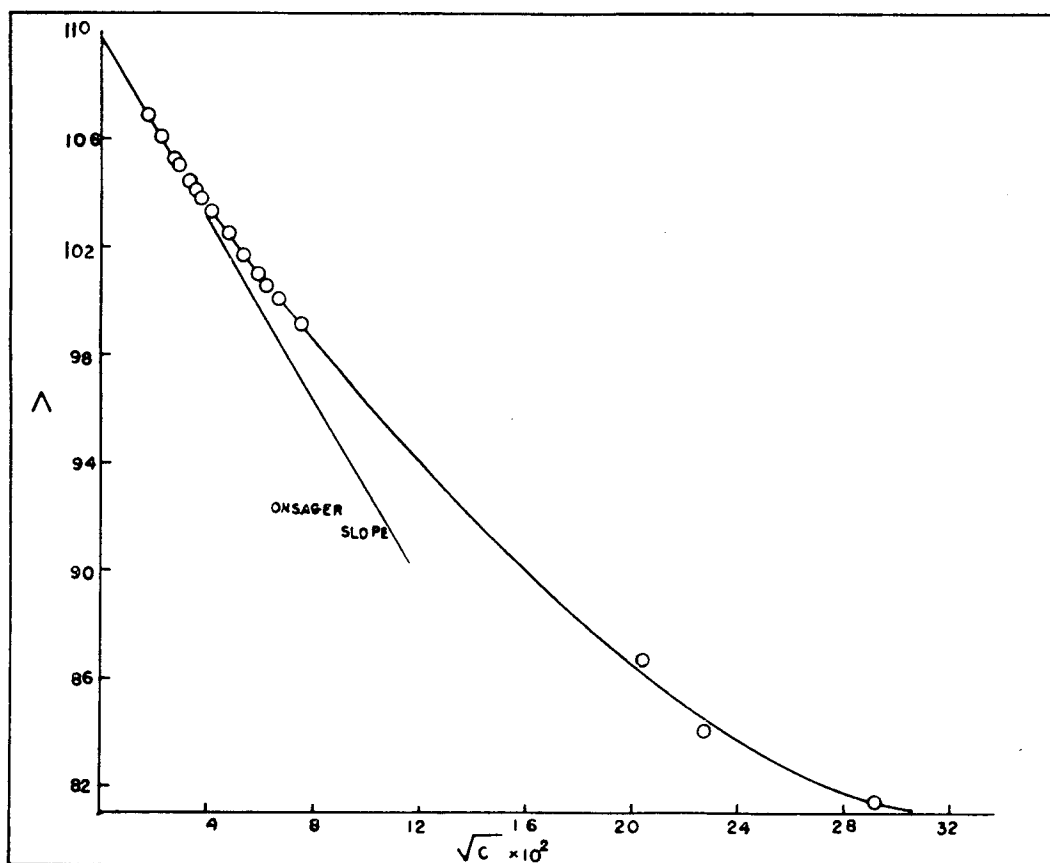


Figure 1. Conductance of sodium metabenzendisulfonate versus square root of concentration.

۳ - الکترولیت‌های غیر قرینه - وضع الکترولیت‌های غیر قرینه مبهم میباشد چون تئوری Onager , Fuoss (۲۲) فقط در مورد الکترولیت‌های قرینه صدق میکند . بعلاوه اشکالات دیگری نیز پیش می‌آید زیرا وقتی زوج ایونی (ion pair) تشکیل میشود زوج حاصل دارای بار الکتریکی معینی است و نیز جسم جدید دارای موبیلیته ناشناخته‌ای میباشد .

منابعی که مورد استفاده قرار گرفته است

Literature Cited

1. S. Arrhenius , J. Am. Chem. soc. , 105 , 1914 (1914).
2. F. Kohlrausch and L. Halborn «Leitvermogen der electrolyte» Teubner, Leipzig (1898) .
3. H.C.Parker, J. Am. Chem. soc., 43,1366 (1923).
4. G.Jones and G.M.Bollinger,J.Am. Chem. soc., 53,411 (1931).
5. P.Debye and E.Hückl,Phys.,24 (1923) 185.
6. L.Onsager,28 (1927) 277.
7. J.L.Dye,M.P.Faber and D.J.Karl to be Published
8. G.Gordon,C.H.Brubaker and J.L.Dye to be Published
9. J.L.Dye.unpublished paper
10. G.Gordon,C.H.Brubaker and J.L.Dye to be Published.
11. J.F.Daniel,Phil. Trans., 129,97 (1839).
12. J.L.Dye and F.H.Spedding,J.Am.Chem. soc.,76,888 (1954).
13. J.B.Hasted,D.M.Hitson, and C.H.Collie, J.Chem. Phys., 16 (1948) .
14. N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidnesk. Selskab., Math - Fys. Medd. Z,No. 9(1926).
15. R. M. Fuoss and C. A. Kraus, J. Am. Chem. soc., 79, 3304 (1957).
16. J. C. Poirier, J. Chem. Phys., 21,965,972 (1953).
17. J. C. Kirkwood, J. Chem. Phys., 2,767 (1934).
18. E. Meeron, J. Chem. Phys., 28,630 (1958).
19. L. Onsager, J. Chem. Phys., 2,599 (1934).
20. R. M. Fuoss and J. Onsager, J. Phys. Chem., 61,668 (1957).
21. J. L. Dye and co-workers. Unpublished
22. R. M. Fuoss and L. Onsager, J. Phys. Chem. 61, 668 (1957).
23. H. B. Thompson and M. T. Rogers, 22, 1079 (1956) .
24. P. H. Spedding, P. E. Porter and J. M. Wright, J. Am. Chem. soc. 74,2778 (1952)
25. H. B. Harned and B. B. Owen «The phys. Chem. of Electrolytic solution», (3rd ed.), Reinhold, N. Y., 1958