ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ [1]

Б. Н. Финкельштейн, Ленинград.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

§ 1. Качественная теория.

Согласно современным воззрениям, носителями электрического тока в растворах являются ионы, движущиеся под действием внешнего электрического поля со скоростью v, определяемой со отношением

$$z\varepsilon X = rv,$$

где z обозначает валентность иона, ε — заряд электрона, X — напряжение внешнего поля, r — коэффициент пропорциональности. Правая часть написанного уравнения выражает ту силу сопротивления, которую встречает ион, движущейся со скоростью v; следовательно, величина r аналогична коэффициенту трения.

Положим, что в каждом $см^3$ раствора содержится n частиц электролита; такая концентрация соответствует $\eta = \frac{n}{\mathfrak{N}}$ грамм-молекулам электролита на 1 $см^3$ раствора ($\mathfrak{N}$ — число Авогадро). Выберем внутри раствора объем, ограниченный гранями куба с ребрами в 1 *см* и расположенный таким образом, что какие-либо две его параллельные грани перпендикулярны к направлению внешнего электрического поля, а следовательно, и к тому направлению, в котором через раствор проходит ток. Если разность потенциалов на этих двух гранях равна X, то сила тока F, проходящего через выбранный нами объем, выразится — согласно закону Ома — следующей формулой:

$$F = \sigma X,$$

где σ есть удельная электропроводность раствора.

---

[1] Окончание. См. стр. 350.

С другой стороны, сила тока F может быть определена как количество электричества, проходящее в единицу времени через какое-либо поперечное сечение нашего куба, перпендикулярное к направлению внешнего поля.

Встав на время на точку зрения классической теории, обозначим через α степень диссоциации нашего раствора; таким образом, мы предполагаем, что из общего числа n молекул электролита, находящихся в 1 $см^3$ раствора, αn молекул распались на ионы, причем общее число образовавшихся ионов равно $\alpha n \nu = \alpha n \sum_{i=1}^{S} \nu_i$ (ν_i обозначает число ионов i-того сорта, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита). В этом случае сила тока F будет равна

$$F = \alpha n \varepsilon \sum_{i=1}^{S} \nu_i \, | z_i | \, v_i^{(0)},$$

где $v_i^{(0)}$ обозначает скорость иона i-того сорта в установившемся движении.

Сравнение последних двух формул приводит к следующему выражению для удельной электропроводности раствора:

$$\sigma = \alpha n \varepsilon \sum_{i=1}^{S} \nu_i \, | z_i | \, \frac{v_i^{(0)}}{X}.$$

Назвав подвижностью иона i-того сорта, т. е. скоростью, которая ему сообщается разностью потенциалов, равной одному вольту, величину $u_i^{(0)} = \frac{v_i^{(0)}}{X}$, получим окончательно

$$\sigma = \alpha n \varepsilon \sum_{i=1}^{S} \nu_i \, | z_i | \, u_i^{(0)}. \tag{36}$$

На практике обычно пользуются величиной молекулярной электропроводности $\lambda = \frac{\sigma}{n}$ или грамм-молекулярной электропроводности

$$\Lambda = \mathfrak{N} \lambda = \frac{\mathfrak{N}}{n} \sigma = \frac{\sigma}{\eta}.$$

Изменение молекулярной (или молярной электропроводности), происходящее при разбавлении раствора, классическая теория объясняет существованием зависимости между степенью диссоциации и концентрацией электролита (закон разбавления Оствальда).

Электрическая теория растворов, основывающаяся на гипотезе о полной диссоциации сильных электролитов ($\alpha = 1$), приводит к заключению о зависимости подвижностей ионов от концентрации,

обусловленной электростатическими силами взаимодействия между ионами.

Изложению количественной стороны этой теории предпошлем несколько замечаний качественного характера, предназначаемых для возможно более отчетливого выяснения физической сущности рассматриваемых явлений.

Соображения, изложенные в первой главе, привели нас к заключению, что вокруг каждого иона, находящегося в растворе, образуется оболочка („ионная атмосфера") из других ионов; мы видели, что в среднем (по времени) в соседстве с каждым положительным ионом преобладают отрицательные, — и наоборот; такое распределение в случае ионов, участвующих только в тепловом движении, обладает свойством радиальной симметрии по отношению к рассматриваемому иону. Картина меняется, когда ион приходит в движение под действием внешнего электрического поля. Правда, и в этом случае силы взаимодействия между ионами стремятся в каждый данный момент времени создать „статическое" распределение в ионной атмосфере, но так как образование последней происходит не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени (время релаксации, „Relaxationszeit"), то статическое распределение не успевает установиться вокруг движущегося иона. Тем не менее вокруг движущегося иона также образуется „ионная атмосфера", стационарная по отношению к нему, т. е. такая, в которой распределение может считаться установившимся; но распределение потенциала вокруг движущегося иона уже не будет обладать свойством радиальной симметрии „статического" случая (соответствующего отсутствию внешнего поля). Легко видеть, что асимметрия сведется к следующему: в направлении движения иона впереди него создастся излишек (по сравнению со „статическим" случаем) ионов того же знака, позади — противоположного. Действительно, вследствие конечности „времени релаксации" электрические силы не успевают достроить „статическое" распределение впереди движущегося иона и разрушить — позади него. Указанное распределение электричества в „ионной атмосфере", окружающей движущийся ион, обусловливает появление дополнительной силы, направленной — независимо от знака иона — навстречу его движению. Заметим, что действие этой силы, вызывающей уменьшение подвижностей ионов и возрастающей, как легко видеть, с увеличением концентрации, с точки зрения теории электролитической диссоциации Аррениуса, эквивалентно уменьшению степени диссоциации.

Рассмотренным здесь эффектом отнюдь не исчерпываются явления, возникающие в растворе при прохождении через последний электрического тока. Дело в том, что под действием внешнего электрического поля приходят в движение все ионы, находящиеся в растворе: положительные — в одном направлении, отрицательные — в противопо-

ложном. Мы видели, что каждый ион окружен (в среднем) преимущественно ионами противоположного знака, которые движутся ему навстречу, увлекая с собой жидкость; таким образом, рассматриваемый ион движется не в покоящейся среде, а в некотором потоке, устремляющемся ему навстречу. Возникающая, благодаря этому, дополнительная сила трения может быть рассматриваема, как следствие электрофореза, появляющегося в растворе при прохождении через последний электрического тока.

§ 2. Количественная теория.

Вычисления, на которых мы — ввиду их значительной сложности — здесь не останавливаемся, показывают, что сила, действующая на ион j-того сорта и обусловленная конечным временем образования „ионной атмосферы" вокруг рассматриваемого иона, равна

$$-\frac{\varepsilon^2}{6}\frac{\omega_j}{D}z_j^2\varkappa, \tag{37}$$

где

$$\omega_j=\frac{v_j}{kT}\frac{\Sigma n_i z_i^2 \rho_i}{\Sigma n_i z_i^2};$$

ρ_i — коэффициент трения, характеризующий данную частицу; v_i — скорость ее движения; величина

$$\varkappa=\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\Sigma n_i z_i^2}.$$

Заметим, что указанная формула получается лишь в том случае, если при вычислении распределения ионов в растворе, подверженном действию внешнего электрического поля, в первом приближении пренебречь эффектом, обусловленным движением жидкой среды. Из формулы (37) следует, что сила, действующая на ион, направлена навстречу движению последнего (независимо от его знака), пропорциональна первой степени скорости и, следовательно, эквивалентна обыкновенной силе трения. На рис. 3 изображены силовые линии электрического поля, устанавливающегося вокруг движущегося иона. Картина поля в этом случае такова, как если бы силовые линии отставали от движущегося иона вследствие запаздывания.

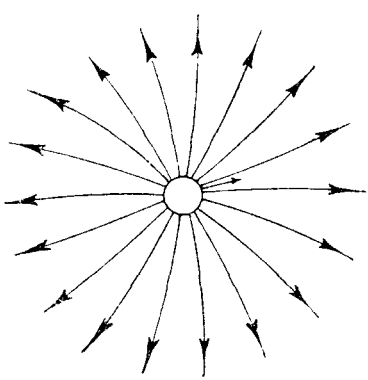

Рис. 3.

Сравним эту дополнительную силу с обыкновенным трением $\rho_i v_i$, испытываемым ионом, движущимся со скоростью v_i. Отношение α дополнительной силы к последней величине равно:

$$\alpha = \frac{z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{6 D k T}.$$

Для водного раствора, содержащего γ молей одно-одновалентного электролита на литр раствора, имеем при $t = 0^\circ$ C:

$$\alpha = 0{,}382 \sqrt{\gamma}.$$

Таким образом, дополнительное трение даже при достаточно малых концентрациях сравнимо с обыкновенным сопротивлением среды движению иона.

Обращаясь теперь к вычислению электрофоретической силы, напомним, что если считать ионы недеформируемыми шариками некоторого конечного радиуса b, а растворитель трактовать как вязкую несжимаемую жидкость, характеризуемую коэффициентом внутреннего трения η, то, по известной формуле Стокса (Stokes), ион, движущийся со скоростью v, встречает сопротивление равное $6\pi\eta b v$.

Характерной особенностью интересующего нас случая является существование в каждом элементе объема жидкости вокруг движущегося иона объемного заряда с плотностью

$$-\frac{D\varkappa^2}{4\pi}\psi_0, \tag{38}$$

где

$$\psi_0 = \frac{z_j \varepsilon}{D} \frac{e^{-\varkappa r}}{r},$$

благодаря чему внешнее электрическое поле E создает в жидкости, в которой движется ион, объемную силу

$$\mathfrak{F} = -\frac{D\mathfrak{E}}{4\pi}\varkappa^2 \psi_0.$$

Наличие этой объемной силы совершенно не учитывается классической гидродинамикой при выводе формулы Стокса. Электрическая теория растворов при вычислении электрофоретического эффекта и ставит своей задачей выяснение изменений, которые должны быть внесены в формулу Стокса указанным выше обстоятельством.

Заметим, что плотность электричества вычисляется по формуле „статического“ случая

$$\psi_0 = \frac{z_j \varepsilon}{D} \frac{e^{-\varkappa r}}{r},$$

хотя на самом деле, как указывалось выше, поле вокруг движущегося иона определяется более сложной формулой. Однако допускаемое при этом приближение оказывается достаточным для интересующего нас предельного случая сильно разбавленных растворов.

Не останавливаясь на интегрировании уравнений гидродинамики[1]), приведем только окончательный результат. Электрофоретическая сила, прибавляющаяся к Стоксовскому трению $6\pi\eta v b_i$, действует на ион в направлении внешнего поля и по своей величине равна $\varepsilon z_i X \varkappa b_i$, где X обозначает напряжение поля.

Приступим теперь к определению подвижности иона j-того сорта. Как известно, в установившемся движении иона сумма всех действующих на него сил равна нулю:

$$X\varepsilon z_j - \frac{1}{6}\frac{\rho v_j \varepsilon^2}{DkT}\varkappa z_j^2 - 6\pi\eta v b_j - z_j \varepsilon \varkappa b_j X = 0,$$

где $\rho = \frac{\Sigma n_i z_i^2 \rho_i}{\Sigma n_i z_i^2}$ — „средний“ коэффициент трения;

откуда

$$v_j = \varepsilon z_j X \frac{1 - \varkappa b_j}{6\pi\eta b_j + \frac{1}{6}\frac{\rho v_j \varepsilon^2}{DkT}\varkappa z_j^2}.$$

Далее, предполагая, что величина $\varkappa b_j$ мала по сравнению с единицей, получим для подвижности:

$$u_j = \frac{v_j}{X} = \frac{\varepsilon z_j}{6\pi\eta b_j}\left[1 - \left(\frac{\rho}{6\pi\eta b_j}\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{DkT} + b_j\right)\varkappa\right].$$

Рассмотрим тот случай, когда в растворе имеется только один электролит, каждая из молекул которого распадается на ν_i ($i = 1, 2 \ldots, s$) ионов i-того сорта с зарядами $z_i\,\varepsilon$. Молекулярная электропроводность λ такого раствора выражается формулой

$$\lambda = \varepsilon \sum_1^s \nu_i |z_i| u_i. \tag{39}$$

Имея в виду, что в предельном случае бесконечного разбавления исчезают дополнительные силы, обусловленные асимметричной структурой ионной атмосферы вокруг движущегося иона и электрофорезом в окружающей среде, для электропроводности λ_0 бесконечно разбавленного раствора получим

$$\lambda_0 = \varepsilon \sum_1^s \nu_i |z_i| u_i^{(0)}, \tag{40}$$

где $u_i^{(0)} = \frac{\varepsilon |z_i|}{6\pi\eta b_i} = \frac{\varepsilon |z_i|}{\rho_i}$.

---

[1]) См. мою ст. в „Ж. Р. Ф.-Х. О.“, ч. физ. 58, 509, 1926.

Коэффициентом электропроводности f_λ, учитывающим влияние электрических сил взаимодействия между ионами на подвижность последних, Н. Бьеррум предложил назвать величину

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0},$$

которая, как показывает опыт, всегда оказывается меньше единицы. Для процентного отклонения λ от λ_0 получим

$$1 - f_\lambda = \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0} = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 \nu n}{DkT}} \left[\frac{\varepsilon^2}{6DkT} w_1 + b w_2\right], \qquad (41)$$

где

$$w_1 = \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \rho_i}{\sqrt{\nu \Sigma \nu_i z_i^2}} \frac{\sum \frac{\nu_i z_i^4}{\rho_i^2}}{\sum \frac{\nu_i z_i^2}{\rho_i}};$$

$$w_2 = \sqrt{\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu}}; \quad b = \frac{\sum \frac{\nu_i z_i^2}{\rho_i} b_i}{\sum \frac{\nu_i z_i^2}{\rho_i}}; \; \nu = \Sigma \nu_i; \; \rho_i = 6\pi\eta b_i.$$

Рассмотрим коэффициенты w_1 и w_2, характеризующие индивидуальные особенности ионов. В нижеследующей таблице приведены значения w_2 для различных типов электролитов

Таблица 3.

Тип электролита.	w_2
KCl	$\sqrt{1} = 1$
K_2SO_4	$\sqrt{2} = 1\,414$
$MgSO_4$	$\sqrt{4} = 2$

Коэффициент w_1, как легко убедиться, является функцией отношения подвижностей ионов в бесконечно-разбавленных растворах. Действительно, по определению величины w_1 имеем:

а) для одно-одновалентных электролитов типа KCl

$$w_1 = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \frac{\frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2}}{\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{\rho_2}{\rho_1}\right)$$

или, приняв во внимание, что

$$\rho_i = \frac{|z_i|\varepsilon}{u_i^{(0)}},$$

получим

$$w_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{u_1^{(0)}}{u_2^{(0)}} + \frac{u_2^{(0)}}{u_1^{(0)}}\right);$$

если ввести числа переноса ионов

$$\delta_1 = \frac{u_1^{(0)}}{u_1^{(0)} + u_2^{(0)}}; \quad \delta_2 = \frac{u_2^{(0)}}{u_1^{(0)} + u_2^{(0)}}; \quad \delta_1 + \delta_2 = 1,$$

то окончательно

$$w_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta_1}{\delta_2} + \frac{\delta_2}{\delta_1}\right);$$

b) для двух-одновалентных солей типа K_2SO_4

$$w_1 = \frac{\sqrt{2}}{3}\,\frac{\delta_1 + 2\delta_2}{2\delta_1 + \delta_2}\left(8\,\frac{\delta_1}{\delta_2} + \frac{\delta_2}{\delta_1}\right)$$

(индекс 1 относится к двухвалентному иону, индекс 2 — к одновалентному);

c) наконец, для двух-двухвалентных электролитов типа $MgSO_4$

$$w_1 = 4\left(\frac{\delta_1}{\delta_2} + \frac{\delta_2}{\delta_1}\right).$$

§ 3. Сравнение теории с опытом.

a) Водные растворы.

Из рассмотрения формулы (41) легко убедиться, что теория Дебая приводит к результату, совпадающему с эмпирическим законом

$$1 - f_\gamma \backsim \sqrt{n}$$

($\backsim$ знак пропорциональности),

установленным Кольраушем на основании его классических исследований электропроводности сильно-разбавленных водных растворов сильных электролитов.

Дебай и Гюккель произвели также и тщательную количественную проверку своей теории. Для этой цели они воспользовались весьма точными измерениями электропроводности водных растворов, принадлежащими Кольраушу. Так как все эти измерения относятся к температуре $t = 18°$ C., то, подставив в формулу (41) численные значения постоянных, соответствующие этой температуре, получим

$$1 - f_\gamma = [0{,}278\, w_1 + 0{,}233 \,.\, 10^8\, b w_2]\sqrt{\nu\gamma}, \tag{41}$$

откуда

$$\bar{\Lambda} = \bar{\Lambda}_0 - \alpha \sqrt{\nu\gamma}, \tag{42}$$

где $\bar{\Lambda} = \frac{\Lambda}{9.10^{11}}$; $\alpha = \Lambda_0 [0{,}278\, w_1 + 0{,}233.10^8\, l w_2]$;

Λ и $\bar{\Lambda}$ суть молярные (грамм-молекулярные) электропроводности, выраженные в практических единицах.

Выше указывалось, что формула (41) справедлива только для самых разбавленных растворов; поэтому при сравнении с опытом Дебай и Гюккель в качестве следующего приближения пользуются формулой

$$\bar{\Lambda} = \bar{\Lambda}_0 - \alpha \sqrt{\nu\gamma} + \beta(\nu\gamma).$$

Взяв из данных Кольрауша значения Λ для пяти различных концентраций

$$\gamma = 0{,}0001; \quad 0{,}0002; \quad 0{,}0005; \quad 0{,}001; \quad 0{,}008,$$

они для каждого электролита в отдельности вычислили Λ_0 α и β по способу наименьших квадратов. Определив таким образом из опытных данных величины $\bar{\Lambda}_0$, можно по числам переноса хотя бы двух каких-либо ионов вычислить подвижности всех остальных ионов, если только предположить, что в случае бесконечно-разбавленных растворов подвижность данного иона не зависит от природы другого иона, т. е., другими словами, не зависит от электролита, в состав которого входит рассматриваемый ион. Высказанная здесь гипотеза „независимости подвижностей ионов“ была подтверждена Кольраушем на основании его многочисленных наблюдений. Поясним сказанное примером: зная числа переноса для ионов K и Cl, можно вычислить в первую очередь подвижности ионов (простых и сложных), образующих следующие электролиты:

$$KF,\ KBr,\ KJ,\ KJO_3,\ KClO_3,\ KNO_3,\ KCNS$$

$$LiCl,\ NaCl,\ CsCl \qquad \text{и т. д}$$

Зная соответствующие величины $\bar{\Lambda}_0$ и беря отсюда подвижность какого-либо иона (например, Br), общего для каких-либо других электролитов (например, бромидов), можно вычислить подвижности остальных ионов. Действительно, по определению, в рассматриваемом случае одно-одновалентных электролитов

$$\bar{\Lambda}_0 = \frac{\mathfrak{N}\varepsilon}{9.10''}(u_1^{(0)} + u_2^{(0)}) = L_1 + L_2, \quad \text{где } L_i = \frac{11\varepsilon}{9.10''} u_i^{(0)}$$

Далее, приняв за отношение чисел переноса ионов K и Cl величину $\delta = \frac{0,497}{0,503}$, можем написать

$$\bar{L}_K = \bar{\Lambda}_{o\,KCl} \frac{\delta}{\delta + 1}.$$

Вычислим теперь $\bar{L}_{JO_3}$ (величину, пропорциональную подвижности: $\bar{L} = 321,18\, u^{(o)}$):

$$\bar{\Lambda}_{o\,KJO_3} = 98,41 = \bar{L}_K + \bar{L}_{JO_3}; \quad \bar{L}_K = 64,58;$$

следовательно, $\bar{L}_{JO_3} = 33,83$.

Дебай приводит несколько иные значения: 64,61 и 33,87, вследствие того, что, имея в своем распоряжении данные для восемнадцати электролитов, он и эти вычисления обрабатывал по способу наименьших квадратов. Полученные таким образом подвижности служат для вычисления коэффициента w_1.

Далее, представив (42) в следующем виде

$$\frac{\bar{\Lambda} - \bar{\Lambda}_o}{\bar{\Lambda}_o} = 1 - f_\lambda = \frac{a}{\Lambda_o}\sqrt{\nu\gamma}$$

и сравнив с (41), получим

$$0,233\, b \,.\, 10^8 = \frac{a}{\bar{\Lambda}_o} - 0,278\, w_1$$

(для одно-одновалентных электролитов $w_2 = 1$).

Вычисленные отсюда „средние“ значения радиусов ионов имеют в общем правильный порядок величины (таблица 4). Такой результат следует признать вполне удовлетворительным для рассматриваемой теории, являющейся самым первым приближением к действительности, тем более, что радиусы ионов были введены при вычислении электрофоретического действия, а последнее было произведено с помощью обычных „макроскопических“ уравнений гидродинамики.

b) Не-водные растворы.

Количественная проверка теории в применении к не-водным растворам встречала препятствие в отсутствии достаточно точных опытных данных, относящихся к области весьма малых концентраций. Недавно появившаяся работа Фразера и Гартлея[1]), произведших измерение электропроводности разбавленных не-водных растворов с точностью, не уступающей кольраушевской для водных растворов, заполняет этот досадный пробел. Опубликованная ими работа содер-

[1]) J. E. Frazer and Harold Hartley. Proc. Roy. Soc. London (A) *109* 351, 1925.

жит определение электропроводности растворов одно-одновалентных солей в метиловом спирте; измерения охватывают интервал концентрации от 0,0001 нормальной до 0,002 нормальной. Фразер и Гартлей показали, что их измерения весьма точно выражаются формулой типа (42). Вычислив величину $b.10^8$ способом, указанным выше, они и здесь получили в общем правильный порядок величины (таблица 5). Авторы замечают, что здесь, как и в водных растворах, подвижности ионов щелочных металлов возрастают при переходе к атомам с более высокими порядковыми числами.

Таблица 4.

Соль	$\bar{\Lambda}_0$	α	β	$\frac{\alpha}{\Lambda_0}$	$0{,}278\, w_1$	$10^8\, b$
LiCl	98,93	57,35	71,4	0,580	0,342	1,02
$LiJO_3$	67,35	48,33	36,6	0,718	0,278	1,89
$LiNO_3$	95,24	56,27	71,5	0,591	0,332	1,11
NaF	90,05	50,42	23,1	0,557	0,278	1,20
NaCl	108,89	54,69	34,9	0,502	0,301	0,85
$NaJO_3$	77,42	51,39	34,2	0,664	0,286	1,62
$NaNO_3$	105,34	58,27	52,7	0,553	0,295	1,11
KF	111,29	55,88	44,9	0,502	0,292	0,90
KCl	129,93	59,94	45,3	0,461	0,278	0,79
KBr	132,04	62,17	55,9	0,471	0,278	0,83
KJ	130,52	51,53	—16,6	0,395	0,278	0,50
KJO_3	98,41	54,18	19,6	0,551	0,338	0,92
$KClO_3$	119,47	58,16	14,4	0,487	0,281	0,88
KNO_3	126,46	65,67	59,3	0,519	0,278	1,04
KCNS	121,04	54,10	10,9	0,445	0,281	0,71
CsCl	133,08	53,75	—26,4	0,404	0,278	0,54
$AgNO_3$	115,82	62,35	43,2	0,558	0,281	1,19
$TlNO_3$	127,55	63,40	—14,1	0,497	0,279	0,94

Таблица 5.

Соль	$10^8\, b$	Соль	$10^8\, b$	Соль	$10^8\, b$
LiCl	1,50	KJ	1,19	$RbNO_3$	2,61
NaCl	1,40	KF	1,54	$CsNO_3$	2,76
KCl	1,64	NH_4Cl	1,41	$AgNO_3$	4,15
RbCl	1,80	$LiNO_3$	1,37	$NaClO_4$	1,30
CsCl	1,75	$NaNO_3$	1,93	NaBr	1,20
KBr	1,47	KNO_3	2,60		