

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СИЛЫ МЕЖДУ ИОНАМИ В РАСТВОРАХ ¹⁾.

Нильс Бьеррум, Копенгаген.

Когда Сванте Аррениус (Arrhenius) выступил в 1887 году с своей знаменитой ионной теорией, вскоре появилось множество работ, развивавших эту теорию дальше. Тем не менее, разработка одной части этой теории — изучение сил, действующих между ионами — началась значительно позже. В течение многих лет пренебрегали действием электрических сил между зарядами ионов. Правда, в существовании этих междуионных сил не сомневались, но по справедливости большее внимание обращали на то характерное для теории положение, что свободные ионы ведут себя в общем как нейтральные молекулы. Небольшим различием между свободными ионами и молекулами, вызванным наличием междуионных сил, обычно пренебрегали. В последние десять лет серьезно взялись за разработку вопроса о междуионных силах, благодаря чему классическая ионная теория получила новое интересное расширение. В дальнейшем мы рассмотрим несколько таких работ.

I.

1. Законы Кулона и Фарадэя дают следующее выражение для силы, действующей между двумя ионами:

$$K = \frac{E^2}{Dr^2} \quad (1)$$

(E — заряд, r — расстояние между ионами, D — диэлектрическая постоянная растворителя).

При больших значениях r эта формула несомненно оправдывается. Когда же r доходит до молекулярных размеров, т. е. когда между двумя ионами находится лишь очень немного молекул растворителя, или одна, или их совсем нет, тогда применимость этой формулы становится сомнительной. Мы здесь не будем заниматься теорией диэлектрической постоянной D и вопросом о применимости ее обычного

¹⁾ Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, B. I. J. Springer. Berlin. 1927
Перевел А. И. Рабинович. *Ред.*

значения для малых значений D . Мы удовольствуемся рассмотрением ряда экспериментальных данных, указывающих, что вышеуказанное уравнение сохраняет свою применимость вплоть до самых малых расстояний, хотя, быть может, и не вполне точно.

2. В. Оствальд (Willh. Ostwald) первый привлек внимание к одному из действий сил между ионами. В 1892 г. он указал, что вторая константа диссоциации двухосновных кислот всегда меньше первой. Он объяснил это тем, что электрическое притяжение между водородным ионом и отрицательным зарядом одноосновного аниона кислоты (HR^-) затрудняет отщепление второго атома водорода. В соответствии с этим представлением Оствальд нашел, что различие между обеими константами диссоциации становится тем больше, чем ближе друг к другу расположены в кислоте оба атома водорода: так, например, в щавелевой кислоте оно больше, чем в глутаровой.

Качественное рассуждение Оствальда можно превратить в количественное¹⁾. Рассмотрим растворы двухосновной симметрической кислоты H_2R . Вокруг отрицательного иона HR^- концентрация водородных ионов больше, чем вокруг молекулы H_2R . По Больцману (Boltzmann) первая концентрация больше второй в

$$e^{\frac{\varphi}{kT}}$$

раз (k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, φ — работа, которую надо затратить, чтобы удалить ионы HR^- и H^+ друг от друга). По закону Кулона (1) эта работа (в достаточно разбавленном растворе) равна, как известно:

$$\varphi = \frac{E^2}{Dr}, \quad (1)$$

где r — расстояние между зарядами ионов. Отсюда отношение концентраций водородных ионов вокруг HR^- и H_2R равно

$$e^{\frac{E^2}{kTDr}}.$$

Это приводит к следующему выражению для отношения между первой и второй константами диссоциации кислот:

$$\frac{K_1}{K_2} = 4e^{\frac{E^2}{kTDr}} \quad (2)$$

Для более точных расчетов в этой формуле следовало бы заменить r интрамолекулярным расстоянием между водородным атомом и отрицательным зарядом в однозарядном ионе HR^- . Число 4 — статистический множитель, появляющийся потому, что, во-первых, в кислоте

¹⁾ Bjerrum. Zeitschr. f. physik. Chemie 106, 219 (1923).

H_2R имеется два отщепляемых иона водорода, а, во-вторых, в анионе R^- имеется два места доступных замещению, где могут укрепиться водородные ионы. Показательное выражение представляет собой собственно электростатическое действие, возникающее в результате между-ионных сил между свободными зарядами. Для воды при $18^\circ D=81$, и уравнение (2) можно написать следующим образом:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \log 4 + \frac{3,1}{r} \quad (3)$$

В этой формуле r должно быть выражено в единицах Ангстрёма ($\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см}$).

Если по этой формуле вычислить r для нормальных двухосновных кислот ряда щавелевой кислоты, получаются следующие значения (см. табл. 1, 4-й столбец):

ТАБЛИЦА 1

Молекулярные размеры нормальных дикарбоновых кислот ряда щавелевой.

	Длина цепи ($2 + n \cdot 1,5$)	$n \cdot 1,3$	r в H_2O	r в CH_3OH	r из констант омыления
C_2	3,5	2,6	1,33		0,8
C_3	5,0	3,9	1,35		1,8
C_4	6,5	5,2	3,8	5,0	4,4
C_5	8,0	6,5	5,3		
C_8	12,5	10,4	7,2	8,9	
C_9	14,0	11,7	8,6		
C_{10}	15,5	13,0	7,4		

Из структуры алмаза нам известно, что расстояние между двумя атомами углерода, связанными простой связью, равно приблизительно $1,5 \text{ \AA}$. Если прибавить еще на каждый кислородный атом по одному $\text{\AA}$, то для различных кислот получаются приведенные во втором столбце длины цепи молекулы, измеренные вдоль углеродной цепи. Истинная длина молекулы по всей вероятности меньше вследствие ее искривленной или зигзагообразной формы. На основании своих опытов над масляными пленками на воде Лэнгмюр¹⁾ вычислил для длины молекул $1,3 \text{ \AA}$ на каждый углеродный атом (см. 3-й столбец).

За исключением низших членов ряда (C_2 и C_3), вычисленные из констант диссоциации значения r кажутся вполне приемлемыми.

¹⁾ Langmuir. Journ. Americ. Chem. Soc. 39, 1849 (1917).

Числа же для щавелевой и малоновой кислоты на первый взгляд вызывают впечатление, что здесь нужно было бы считаться с более низким (примерно вдвое) значением диэлектрической постоянной. Однако эти отклонения ни в каком случае нельзя объяснить только тем, что здесь применение обыкновенной диэлектрической постоянной воды было ошибочным. Кроме собственно электростатического действия мы должны еще ожидать влияния атомной цепи (вследствие смещения электронов). Влияние введения гидроксила и галоидов на силу органических кислот по всей вероятности объясняется главным образом смещением электронов через атомную цепь. Если действие замещения в γ -положении (или в еще более отдаленном) мало, то при замещениях в α - и β -положении наблюдается значительное влияние атомной цепи. Этим влиянием можно объяснить слишком низкие значения, получающиеся для щавелевой и малоновой кислот.

3. Применимость формулы (3) прекрасно подтверждается на примере фенолфталеина. Для этой двухосновной кислоты Розенштейн (Rosenstein) нашел $\frac{K_1}{K_2} = 4$. Так как, согласно формуле фенолфталеина, r нужно принять равным 8 $\text{\AA}$, из уравнения (3) можно было ожидать $\frac{K_1}{K_2} = 10$ (приблиз.). (4)

Отсюда я заключил (loc. cit.), что дважды заряженный ион фенолфталеина лишь на 40% находится в бесцветной форме, отвечающей недиссоциированной кислоте. Если принять для расчета концентрацию этой формы, получается $\frac{K_1}{K_2} = 10$. Остальные 60% должны присутствовать в виде превращенной красной хиноидной формы. Экри и Бэрдж¹⁾ на основании колориметрических измерений полагают, что около 44% дважды заряженного иона присутствуют в виде превращенного окрашенного иона, что подтверждает мои рассуждения.

4. В спиртах, диэлектрическая постоянная которых меньше, чем у воды, различие между первой и второй константами диссоциации одной и той же кислоты (с одинаковым значением r) должно быть, согласно теории, больше, чем в воде. Так например, в метиловом спирте ($D=35$) должно быть:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \log 4 + \frac{7,2}{r}.$$

Из определений Эберта²⁾ констант диссоциации янтарной и пробковой кислоты в метиловом спирте можно вычислить r по формуле (4). Найденные значения (см. табл. 1, 5-й столбец) приблизи-

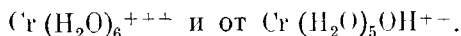
¹⁾ A. C. Cree and Birge. Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 1031 (1919).

²⁾ L. Ebert. Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 58, 175 1925.

тельно такие же, как в воде, но все же немного их превышают. Этого можно было ожидать, так как действие через углеродную цепь здесь должно играть относительно меньшую роль, чем в водном растворе, в виду сильного влияния свободных зарядов в спиртовом растворе.

5. Совершенно так же, как отрицательный заряд затрудняет отщепление положительно заряженного водородного иона, положительный заряд облегчает его отщепление. Поэтому положительные заряды делают кислоту сильнее. На это действие можно распространить уравнение (3); однако нужно иметь в виду, что статистический множитель не всегда равен 4, а должен быть определен в каждом отдельном случае. Приведем следующие примеры.

Первая и вторая константы гидролиза гексаквохроми-иона определены при 17° приблизительно в $1 \cdot 10^{-4}$ и $0,006 \cdot 10^{-4}$ 1) Эти константы относятся к отщеплению водородного иона от



Так как статистический множитель здесь вероятно нужно принять равным $\frac{12}{1} : \frac{10}{2}$, из отношения констант гидролиза получается значение для r (расстояние между ионизирующимися водородными атомами и центром тяжести комплекса), равное $1,7 \text{ \AA}$, что довольно вероятно.

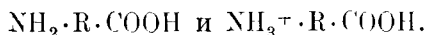
Константа гидролиза дихлоротетраквохроми-иона при 25° равна $4 \cdot 10^{-6}$. Поэтому этот ион можно рассматривать как кислоту 2), значительно более слабую, чем гексаквохроми-ион, хотя он и содержит два электро-отрицательных атома хлора. Это неожиданное обстоятельство легко объясняется тем, что он обладает лишь одним положительным зарядом, а гексаквохроми-ион — тремя.

6. Вышеприведенные электростатические соображения могут быть распространены также на амфолиты.

Автоионизм 3) была выведена формула:

$$\frac{K_S \cdot K_B}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n}{x(1-x)} \quad (5)$$

Здесь K_S и K_B — константы диссоциации кислой и основной групп амфолита, x — доля недиссоциированного амфолита, присутствующая в виде амфотерного иона, n — множитель, выражающий отношение констант диссоциации кислот



1) Bjerrum. Zeitsch. für physik. Chem. 73, 724 (1910).

2) Ср. определение кислот у Brønsted, Rec. trav. chim. Pays-Bas 42, 718 (1922), или в Zeitschr. phys. Chem. 108, 185 (1924).

3) Bjerrum. Zeitschr. für physik. Chem. 104, 148 (1923).

Если ввести вместо n его электростатическое выражение и прологарифмировать, получим

$$\log \frac{K_S \cdot K_B}{K_{H_2O}} = \frac{3,1}{r} - \log x (1 - x). \quad (6)$$

Трудность проверки этой формулы заключается в том, что x обыкновенно неизвестно.

По приведенным раньше основаниям можно считать, что для аминокислотных кислот x лежит между 0,1 и 0,9. По исследованиям Рордама¹⁾, в этой части не очень точным, для орто-кислоты x лежит близ 6, для пара-кислот — близ 0,4. Недавно Эйлер нашел, что x должно быть очень мало. Но на самом деле оно вряд ли меньше $1/4$. Если положить $x (1 - x)$ приблизительно равным 0,2, то из известных констант диссоциации можно вычислить следующее:

	о - кислота	т - кислота	р - кислота
r (аминобензойная кислота)	1,4	3,3	1,5
r (фталевая кислота)	1,6	6,7	

Для сравнения приведены вычисленные по формуле (3) значения r для фталевой и изофталевой кислоты.

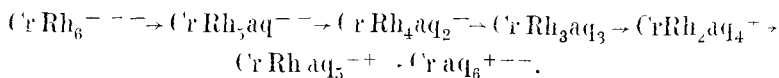
В виду ненадежности числового материала можно сказать, что найденные для о- и т-аминобензойных кислот значения вполне приемлемы. Наоборот, найденное для р-кислоты низкое значение r должно побудить к новым определениям констант диссоциации и x этой кислоты. То обстоятельство, что для т-фталевой кислоты получилось более высокое значение, чем для т-аминобензойной, объясняется тем, что ионизированные карбоксильные группы фталевой кислоты одинаково заряжены и потому отталкиваются, тогда как ионизированные амино- и карбоксильная группы в аминокислоте обладают зарядами противоположного знака и поэтому притягиваются. В виду этого в первом случае молекула растягивается, а во втором сгибается.

Предшествующее рассмотрение аминокислот дает нам пример того, как можно вычислить электростатические действия в молекулах с неодинаково связанными, ионизирующимися атомами водорода.

7. Электростатический способ рассмотрения может быть положен в основу вычислений также и в тех случаях, когда дело идет о по-

¹⁾ Н. Н. K. Rördam. Studies on Activity. Dissertation. Copenhagen, 1925.

следовательных отщеплениях других ионов, кроме водорода. В качестве примера рассмотрим комплексные константы хромороданидов¹⁾. Здесь происходит отщепление шести групп родана в комплексе CrRh_6^{++++} , причем на место Rh^{+} становится H_2O и в конце концов получается гексаквохроми-ион:



В следующей табл. 2 во втором столбце стоят вычисленные значения для шести констант диссоциации.

ТАБ. ПИЦА 2

Константы диссоциации гексароданохромикомплекса при 50°

	Бьеррум	Исправлено $C_{\text{иона}} = 0$	Статистич. множитель	Исправлено введением статистич. множителя	З.З. r
$\log K_1$	0,39	1,6	6_1	0,5	0,5
$\log K_2$	0,09	0,7	5_2	0,3	0,7
$\log K_3$	— 0,29	— 0,3	4_3	— 0,1	0,5
$\log K_4$	— 0,66	— 1,0	3_4	— 0,9	0,4
$\log K_5$	— 1,24	— 1,7	2_5	— 1,3	1,9
$\log K_6$	— 2,52	— 3,1	1_6	— 2,3	
Среднее значение					0,6, 5,5 ¹⁾

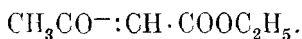
При вычислении этих значений вместо активностей принимались во внимание концентрации. Если их перечислить, насколько это в настоящее время возможно, в активности, что равнозначно с экстраполяцией этих значений до концентрации ионов равной нулю, то получатся числа третьего столбца. Из статистических соображений эти константы должны относиться как дроби, стоящие в четвертом столбце. Если внести соответствующие поправки, получатся числа пятого столбца. Если объяснить падение этих чисел с ростом номера константы, как следствие возрастающего положительного заряда комплекса, зависящего от отщепления родан-иона, то действие каждого заряда можно будет измерить приведенными в шестом столбце разностями. Из их среднего арифметического, равного 0,6, можно вычислить

¹⁾ Bjerrum. Ze tschr. anorg. Chemie, 119, 189 (1921).

$r = 5,5 \text{ \AA}$. Это значение слишком велико, однако по порядку величины оно приемлемо. То, что оно слишком велико, во всяком случае не показывает, что нужно принимать для воды значение D меньше обыкновенного, даже для иона родана, который, так сказать, прикасается к комплексу хрома.

8. Междионные силы проявляются не только в условиях химического равновесия, но и на скоростях химических реакций.

В 1898 г. Эмиль Фишер (Emil Fischer) сообщил о своем наблюдении, что ионы гидроксидов обыкновенно производят более сильное омыляющее или расщепляющее действие на нейтральные вещества, чем на аналогичные вещества с кислыми свойствами. Так, например, диметилацетоуксусный эфир омыляется скорее, чем кислый ацетоуксусный эфир. Фишер добавляет, что Вант Гофф обратил его внимание на возможное объяснение этого явления тем, что кислые формы в щелочном растворе находятся в виде отрицательных ионов, напр.



Отрицательный заряд этих ионов отталкивает ионы гидроксидов и этим затрудняет их расщепляющее действие.

В 1909 году Юлиус Мейер (Julius Meyer) снова выступил с этой мыслью. Как было указано раньше, в сложных эфирах двучосновных кислот второй алкил всегда труднее омыляется, чем первый. Мейер объяснил это тем, что анион полу-эфира электрически отталкивает ионы гидроксидов.

Количественно электростатический взгляд может быть выражен в следующей форме:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \log 2 + \frac{3,1}{r} \quad (7)$$

(K_1 и K_2 — константы скорости омыления первого и второго алкилов).

Для констант диссоциации справедливо уравнение:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \log 4 + \frac{3,1}{r} \quad (8)$$

Согласно формулам (7) и (8) собственно электростатическое действие одинаково для констант омыления и диссоциации. Все различие между этими двумя формулами сводится к тому, что статистический множитель для констант омыления равен 2, а для констант диссоциации — 4.

Скрабаль (Skrabal), подробно изучавший в последние годы процессы омыления, вывел из своих опытов чисто эмпирическое заключение, что между отношением констант диссоциации двучосновных

кислот и отношением констант скорости омыления соответствующих сложных эфиров существует параллелизм. Он заметил также, что отношение констант омыления с увеличением расстояния между кислотными группами в молекуле приближается к 2¹). Эти наблюдения хорошо согласуются с формулами (7) и (8).

К сожалению Скрабалъ производил большую часть своих измерений с растворами, концентрация ионов в которых превышала 0,1 норм., а так как концентрация ионов оказывает сильное влияние, в особенности на вторую константу омыления [катионный катализ Гольмберга (Holmberg)], от определений Скрабаля трудно перейти с уверенностью к константам скорости при концентрации ионов, равной нулю. Кроме того, Скрабалъ произвел ряд своих опытов в смеси 50% спирта и 50% воды. Эти обстоятельства затрудняют количественное применение обширного и интересного экспериментального материала, добытого Скрабалем.

Если держаться преимущественно определений при малых концентрациях солей, то измерения Гольдшмидта (Goldschmidt) и Шольца, Ю. Мейера и Скрабаля (Scholz, Jul. Meyer und Skrabal) дают для отношения первой и второй констант омыления следующие значения:

щавелевая кислота 19 000 (высокая конц. соли),
малоновая кислота — около 100,
янтарная кислота — около 10.

Отсюда по формуле (7) можно вычислить помещенные в табл. 1 в последнем столбце значения r , хорошо совпадающие с определенными по другим методам.

9. В общем, можно сказать, что материал, приведенный на предыдущих страницах, дает нам право с достаточным приближением вычислять силы, действующие между двумя ионами на основании закона Кулона, принимая обычную диэлектрическую постоянную растворителя, даже для ионов, расположенных очень близко друг от друга.

II.

10. Особенно интересно влияние междуионных сил на осмотическое давление, на действующую массу или активность и на электропроводность ионов. Уже Ван Лаар (Van Laar), Мальмстрём (Malmström), Сёзерланд (Sutherland), Бьеррум (Bjerrum) и Кьеллин (Kjellin) обратили внимание на значение междуионных сил в этой области. Однако только Мильнер (Milner) (1913) затронул ядро этого явления, лежащее в группировке ионов

¹) Skrabal und Singer, Akad. Wien, Sitzungsber. d. Mathem.-naturw. Klasse II b. 129, 335 (1920).

в растворе: противоположно заряженные ионы в среднем расположены несколько ближе друг к другу, чем одинаково заряженные.

Только Дебая и Гюкелю¹⁾ удалось в 1923 году составить достаточно простые и для разбавленных растворов совершенно точные формулы, выражающие действие междионных сил.

Эти ученые исходят из закона Фарадея-Кулона, ведут расчет с шарообразными ионами диаметра a , несущими заряд в центре, и приходят к следующему уравнению для коэффициента активности f (=активности, деленной на концентрацию) иона:

$$-\log f = 0,50 \frac{z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0,327 \sqrt{\mu} a} \quad (9)$$

В этом уравнении численные значения взяты для воды при 18°; z представляет собою валентность иона и $\mu = \sum \frac{1}{2} c z^2$ — введенная в науку об электролитах Льюисом и Рандаллем (Lewis and Randall) величина — „ионная крепость“. При малой ионной крепости (малых концентрациях ионов) можно пренебречь знаменателем; при этом $-\log f$, имеющий положительное значение, изменяется с разбавлением пропорционально квадратному корню μ и приближается к нулю; следовательно, f меньше единицы и с падением концентрации приближается к единице по тому же закону. Дебай и Гюкель составили соответствующую формулу для осмотического давления ионов и сходную, хотя и более сложную формулу для их электропроводности (подвижности).

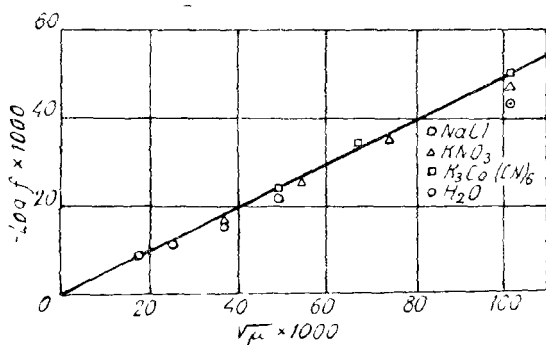


Рис. 1. Зависимость между коэффициентом активности f и ионной крепостью в однонавалентной соли $(\text{NO}_3)(\text{CNS})(\text{NH}_3)_4\text{Co} - [\text{C}_2\text{O}_4](\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}$ в присутствии других солей. Прямая линия представляет теоретические значения по Дебаю и Гюкелю. (Из работ Врбистеда и Ла Мер).

показывают, что междионные силы не позволяют принять постоянного отношения между осмотическим действием ионов (или их активностью) и их концентрацией. Подвижности ионов также не являются независимыми от концентрации. Наоборот, мы должны ожидать, что все эти величины уменьшаются с ростом концентрации ионов.

Уменьшение этих величин с ростом концентрации ионов, как известно, действительно наблюдается у всех электролитов. Это умень-

¹⁾ Debye und Hückel. Physik. Zeitschr. 24, 185, 305 (1923).

шение сначала толковалось как признак неполной диссоциации — как для слабых, так и для сильных электролитов. Но если сравнить экспериментально найденные понижения с вычисленными по теории Дебая и Гюкеля, то оказывается, что для сильных электролитов наблюдается полное согласие тех и других, и ничего не приходится объяснять неполной диссоциацией. Приведем несколько примеров этого совпадения.

Самый точный метод для измерения активности ионов это — в настоящее время — определение растворимости солей. Этим путем Брønстед и Ла Мер¹⁾ нашли для активности значения, прекрасно

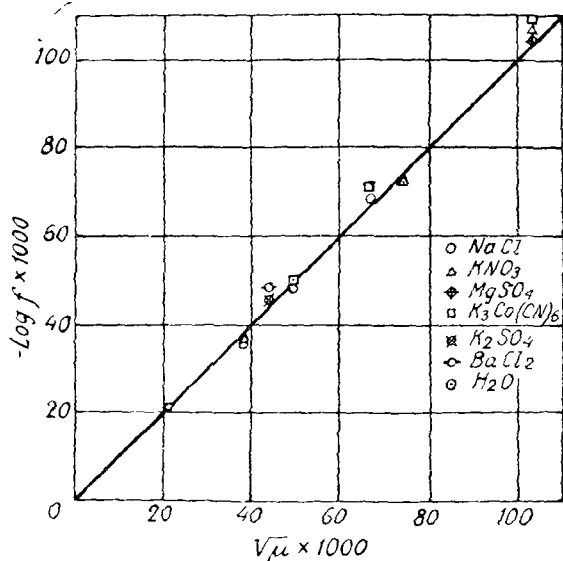


Рис. 2. Зависимость между коэффициентом активности f и ионной крепостью у однодвухвалентной соли $[(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_4\text{Co}]_2 - \text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии других солей. Прямая вычислена по формуле Дебая и Гюкеля. (По Брønстеду и Ла Мер).

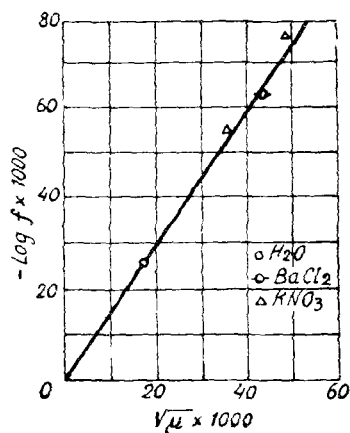


Рис. 3. Зависимость между коэффициентом активности f и ионной крепостью у трехдвухвалентной соли $[(\text{NH}_3)_6\text{Co}] - [(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}]$ в присутствии других солей. Прямая вычислена по формуле Дебая и Гюкеля. (По Брønстеду и Ла Мер).

совпадающие с вычисленными по формуле Дебая и Гюкеля в разбавленных растворах примерно до 0,01 молярной концентрации. Это видно на рис. 1—3.

Летом 1925 года Родебуш и Говорка²⁾ произвели чрезвычайно точные криоскопические измерения в очень разбавленных водных растворах 0,001—0,01 молярной концентрации. Их результаты приведены на рис. 4 и 5. Сплошные кривые представляют собою значения, вычисленные по Дебаю и Гюкелю. Слабый изгиб, который наблюдается на этих кривых, показывает, что Родебуш и Говорка приняли во внимание диаметр ионов; иначе это были бы прямые,

1) Brønsted and La Mer, Journ. of the Americ. Chem. Soc. 46, 555 (1924).

2) Rodebush and Hovorka. Journ. of the Americ. Chem. Soc. 47, 1614 (1925).

соприкасающиеся с начерченными кривыми при концентрации равной нулю. Авторы выбрали такие диаметры (a) ионов, чтобы кривые проходили через точки, соответствующие наибольшей измеренной концентрации.

Были приняты следующие диаметры ионов:

соль	KCl	CsNO ₃	K ₂ SO ₄	Ba(NO ₃) ₂	MgSO ₄	CuSO ₄	La ₂ (SO ₄) ₃
a в ед. Å:	2,32	2,32	1,09	1,01	2,22	1,59	3,00

Рис. 4 и 5 показывают, что и осмотические свойства ионов могут быть поняты, не вводя допущения о том, что в исследованных соляных растворах находятся заметные количества недиссоциированных молекул.

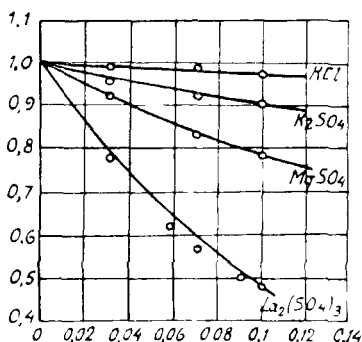


Рис. 4. Зависимость осмотического коэффициента от $\sqrt{c}$ по Родебушу и Говорка.

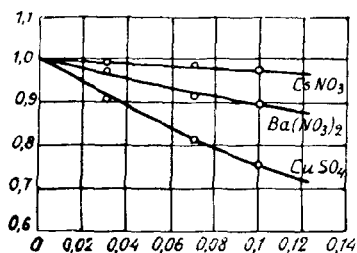


Рис. 5. Зависимость осмотического коэффициента от $\sqrt{c}$ по Родебушу и Говорка.

Этот же вывод следует из недавно опубликованной работы Шрейнера и Фривольда¹⁾ о понижении температур замерзания хлористого лития в циклогексаноле.

Сложнее всего применение этой теории к электропроводности. Но и здесь теория Дебая и Гюкеля оказалась способной объяснить поведение сильных электролитов в разбавленных растворах, не прибегая к частичной ионизации.

12. Как известно, уже раньше²⁾ было выведено заключение о том, что так называемые сильные электролиты практически сполна диссоциированы в растворах. К этому привели исследования оптических и каталитических свойств растворов электролитов, а также удивительное совпадение степеней диссоциации для всех сильных электролитов, вычисленных по классической теории. Вычисленные таким способом степени диссоциации определяются главным образом электрическими

¹⁾ Schreiner und Frivold. Die Naturwissenschaften, 13, 859 (1925).

²⁾ Bjerrum. Proc. VII. Internat. Congr. Appl. Chem. London, 1909, Section X, см. также Zeitschr. für Elektrochemie, 24, 321 (1918).

свойствами системы (зарядом и концентрацией ионов, диэлектрической постоянной растворителя). Работы Дебая и Гюкеля превратили гипотезу о практически полной диссоциации сильных электролитов в экспериментально установленный факт.

При современном состоянии наших знаний мы должны считать ошибкой, если коэффициент электропроводности $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ сильного электролита рассматривают как степень его диссоциации и пытаются применить к нему закон действия масс.

Для слабых электролитов, напротив, $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ нужно все еще рассматривать как степень диссоциации. Здесь концентрация ионов так мала, что можно пренебречь действием сил между ионами и считаться с постоянной подвижностью ионов.

Для электролитов средней силы можно (как было показано в 1916 году для пикриновой кислоты в алкоголе¹⁾) вычислить истинную степень диссоциации из коэффициента электропроводности, если внести в него поправки, учитывающие влияние сил между ионами. Чем сильнее электролит, тем больше поправка, и тем менее точно вычисление степени диссоциации.

13. Теперь, когда мы познакомились с влиянием сил между ионами на активность ионов, интересно вернуться к значению этих сил для скорости ионных реакций. Мы уже говорили, как при помощи междуионных сил можно объяснить, почему отрицательный ион слабее действует на группу, сидящую в отрицательном ионе, чем на такую же группу в нейтральной молекуле или в положительном ионе. Рассмотрим теперь влияние концентрации ионов на константу скорости химической реакции.

В ряде очень интересных работ Гольмберг показал, что целый ряд реакций, при которых ионы гидроксидов (или другие отрицательные ионы) реагируют с отрицательно заряженными ионами каталитически, ускоряются прибавлением солей. Особенно сильно влияние солей с многовалентными катионами (катионный катализ). Как пишет Гольмберг²⁾, это явление можно объяснить с точки зрения полной диссоциации солей тем, что междуионные силы увеличивают скорость реакции. Гольмберг однако не развил эту мысль дальше.

В интересной работе Брønстед³⁾ показал, что не только в рассмотренных Гольмбергом случаях, но и для других ионных реак-

¹⁾ Bjerrum, Verhandl. bei der 16. skand. Naturforscherzusammenkunft, 1916 Zeitschr. für Elektrochem. 24, 321 (1918).

²⁾ B. Holmberg, Zeitschr. für physikal. Chemie 97, 134 (1921).

³⁾ Brønsted, Zeitschr. für physikal. Chemie, 102, 169 (1922).

ций влияне концентрации солей можно количественно выразить простой формулой:

$$k = k_0 \frac{f_1 \cdot f_2}{f_{12}} \quad (10)$$

здесь k и k_0 — константы скорости в солевом растворе и соотв. при бесконечно малой концентрации ионов; f_1 и f_2 — коэффициенты активности реагирующих ионов (молекул); f_{12} — коэффициент активности иона, заряд которого равен сумме зарядов реагирующих ионов. Огностительно вывода и толкования этой важной формулы между Брønстедом и автором существуют некоторые разногласия; однако мы согласны в том, что эта формула правильно выражает влияние концентрации соли на скорость ионной реакции.

Если в формулу (10) Брønстеда ввести выражение Дебая и Гюкеля для коэффициента активности по формуле (9), получается:

$$\lg \frac{k}{k_0} = 0,50 \frac{2 z_1 z_2 \sqrt{\mu}}{1 + 0,3271 \sqrt{\mu}} \quad (11)$$

(z_1 и z_2 — число электрических зарядов обоих реагирующих комплексов, считая их с соотв. знаками).

14. Может быть наиболее непосредственное объяснение влияния концентрации солей дается следующим рассуждением. Рассмотрим один из случаев катионного катализа Гольмберга — влияние ионов гидроксила на анион $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{COO}$ — дибромпропионовой кислоты. Вблизи этого иона концентрация ионов гидроксила вследствие междуионных сил ниже, чем в остальном растворе. Если принять, что α -бром является тем местом в молекуле, где начинается реакция, и что его расстояние от отрицательного заряда равно r Å, то получается, что концентрация ионов гидроксила вблизи α -брома в

$$\frac{e^{E^2}}{c \cdot kTD r} = 10^{-\frac{z_1}{r}}$$

раз меньше, чем в остальном растворе. Когда концентрация ионов в растворе увеличивается, электрическая сила, исходящая от иона дибромпропионата, распределяется не только на гидроксильные ионы, но и на все присутствующие ионы. Чем больше имеется ионов, тем меньше становится действие на каждый отдельный ион, и тем больше концентрация ионов гидроксила вблизи дибромпропионат-иона. Таким образом, действие соли заключается в том, что прибавленная соль уменьшает электростатическое действие. Если провести количественный расчет, то оказывается, что для разбавленных растворов солевое действие не зависит от r , если r не слишком велико.

При высоких концентрациях соли и больших значениях r его влияние становится все же заметным, и простой формулой (11) поль-

зоваться уже нельзя. По всей вероятности у веществ с высоким значением r (т. е. большим расстоянием между зарядом и реагирующей группой) можно будет констатировать, что отношение между скоростью реакции в бедной ионами и в богатой ионами среде приближается к пределу $10^{\frac{3.1}{r}}$ с ростом концентрации ионов. В этом случае можно будет также определить этим путем размер молекулы r .

III.

15. До сих пор думали, что с новыми взглядами на сильные электролиты можно бороться доказательствами присутствия в том или ином сильном электролите немногих недиссоциированных молекул. Это однако неверно.

Нужно заранее быть готовым к тому, чтобы встретить в природе все возможные переходы от диссоциированных на 100% электролитов через средние и слабые — вплоть до типичных неэлектролитов.

В зеленом дихлорохромхлориде имеется недиссоциированный хлор, что можно доказать азотнокислым серебром, а в концентрированных растворах хлорной меди — хлорокомплексы, на что указывает их цвет.

Особенный интерес представляет степень диссоциации галоидоводородных кислот. Исходя из каталитического действия хлористого водорода в спирту, Шрейнер¹⁾ определил константу диссоциации этой кислоты в спиртовом растворе $k=10^{-2}$ (приблизительно), а так как константа диссоциации кислот в воде обыкновенно в 10^6 раз больше, чем в спирту, он вывел заключение, что в воде она равна 10^4 . Преломляющая способность концентрированной соляной кислоты также указывает, по мнению Шрейнера, на неполную диссоциацию; этим путем он находит для константы значение 10^6 . Третий метод для приближенного определения константы диссоциации хлористого водорода дал Эберт²⁾. Экстраполируя ряд C_3H_7Cl , C_2H_5Cl , CH_3Cl до HCl , он вычисляет растворимость недиссоциированного HCl в воде. Так как упругость пара HCl над нормальной соляной кислотой известна, Эберт находит концентрацию недиссоциированного хлористого водорода в соляной кислоте и отсюда — константу диссоциации соляной кислоты. Этим способом получено $k=10^7$. Эберт указывает однако, что этот метод должен давать слишком высокие значения вследствие характера экстраполяции.

Таким образом, совершенно различными путями получается результат, указывающий на неполную диссоциацию соляной кислоты;

¹⁾ E. Schreiner. Zeitschr. für physikal. Chem. III, 119 (1924). Die Naturwissenschaften. 13, 245 (1925).

²⁾ L. Ebert. Die Naturwissenschaften. 13, 393 (1925).

однако речь идет о присутствии даже в нормальном растворе очень малых количеств недиссоциированного хлористого водорода ($10_5 x - 10_x^{-6}$ мол. в литре).

По коэффициенту электропроводности $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ HCl , HBr , HI — одинаково сильные электролиты; если же измерять по способу Эберта, их константы диссоциации относятся как 1:100:250. Эти большие различия находятся в согласии с значительными расхождениями в кислотных свойствах, которые установил Ганч¹⁾ между этими кислотами в безводном состоянии. Если константа диссоциации иодистого водорода в 250 раз больше, чем хлористого водорода, это означает, что различие в силе между хлористоводородной и иодистоводородной кислотами больше, чем между уксусной и монохлоруксусной.

Тогда как прежние, вычисленные из электропроводности константы диссоциации сильных электролитов были совсем не специфичны и определялись, главным образом, валентностью ионов, новые константы диссоциации отличаются своей специфичностью, столь характерной для констант химического равновесия, и изменяются от электролита к электролиту.

Новые взгляды привлекли наше внимание к задаче определения констант диссоциации электролитов диссоциированных почти на 100%. Немалая заслуга этих взглядов заключается в том, что благодаря им мы можем найти меру для истинной силы этих электролитов.

В качестве последнего примера не сполна диссоциированного сильного электролита я приведу едкий натр. Активность гидроксильного иона в растворах едкого натрия значительно меньше, чем в растворах едкого калия²⁾. Если бы диссоциация была полной, отношение должно было бы быть обратным, так как в других солях активность иона натрия больше, чем калия. Это объясняется тем, что ион натрия гидратирован и поэтому имеет больший объем, чем ион калия. Поэтому я принимаю, что малая активность гидроксильного иона в едком натре может быть объяснена его неполной диссоциацией. Харнед³⁾ вывел из своих измерений аналогичное заключение.

Если обратить внимание на одинаковое строение H_2O и OH^- , то окажется вполне естественным, что склонный к гидратации ион, как натрий, может соединяться также и с гидроксильными ионами. Следует даже ожидать, что между гидратацией катионов и слабостью их оснований будет наблюдаться определенный параллелизм. В связи

¹⁾ Hantsch. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 58, 612 (1925).

²⁾ Пока неопубликованные измерения Унмак (Frl. Unmack). Harned (Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 684, 689 (1925) показал, что средний коэффициент активности едкого натрия меньше, чем едкого калия.

³⁾ Harned. Zeitschr. für physical. Chemie. 117, 49 (1925).

с этим следует упомянуть, что Кольтхоф и Гьальдбек¹⁾ доказали, что гидрат окиси магния в воде не вполне диссоциирован. Гьальдбек нашел для второй константы диссоциации гидрата окиси магния значение, приблизительно равное $10^{-2.1}$, тогда как первую он считает бесконечно большой.

Некоторые, еще неопубликованные измерения электропроводности метилата магния и различных других магниевых солей в метиловом спирте, выполненные Цехмейстером (L. Zechmeister) в лаборатории автора, показали, что метилат магния в метиловом спирте также не сполен диссоциирован; он проводит ток гораздо хуже, чем хлористый магний и сходные с ним электролиты в метиловом спирте. Ион магния соединяется, таким образом, не только с H_2O и OH^- , но и с близким к H_2O ионом CH_3O^- .

16. В своей в общем превосходной книге „The Properties of Electrically Conducting Systems“, New-York, 1922, Краус (Ch. A. Kraus) высказывается против новейших взглядов на электролиты главным образом по двум основаниям: он считает, что очень большие изменения коэффициента электропроводности $\frac{\mu}{\mu\infty}$ с концентрацией, наблюдаемые даже у самых сильных электролитов в растворителях с низкими диэлектрическими постоянными, например, в воде при высокой температуре (вблизи критической), не могут быть объяснены междуионными силами. Он не видит возможности найти объяснение аномальному росту коэффициента электропроводности с ростом концентрации в растворителях с очень малой константой диссоциации.

В действительности же с помощью междуионных сил можно объяснить также и эти явления, если принять во внимание вызванную этими силами ассоциацию ионов.

Ясно, что при одинаковой концентрации противоположно заряженные ионы в результате действия междуионных сил чаще будут находиться в непосредственной близости друг к другу, чем нейтральные молекулы. Чтобы оценить значение этого факта, нужно рассмотреть его с количественной стороны.

Элементарное рассуждение указывает, что число нейтральных молекул, в данном растворе находящихся друг от друга на расстояниях от r до $r+dr$, для малых значений r (малых по сравнению со средним расстоянием молекул) пропорционально r^2dr . Для противоположно заряженных ионов соответствующее число пропорционально $r^2dr e^{\frac{E^2}{kTDr}}$, а для одноименно заряженных ионов пропорционально $r^2dr e^{-\frac{E^2}{kTDr}}$.

¹⁾ J. M. Kolthoff. Recueil des travaux chim. des Pays-Bas, 42, 969 (1923).
J. K. Gjaldbäck. Zeitschr. für anorg. Chem. 144, 283 (1925).

На рис. 6 даны кривые, показывающие частоту появления пар: I—незаряженных молекул, II—одноименно заряженных ионов и III—разноименно заряженных ионов в водном растворе при обыкновенной температуре. Абсциссы — расстояния между компонентами пары, ординаты — частота появления пар с соответствующим расстоянием между компонентами.

На кривой ионных пар, состоящих из противоположно заряженных ионов (II) при $3,5 \text{ \AA}$ наблюдается ясный минимум. Сходный минимум наблюдается также и в других растворителях. Он находится всегда

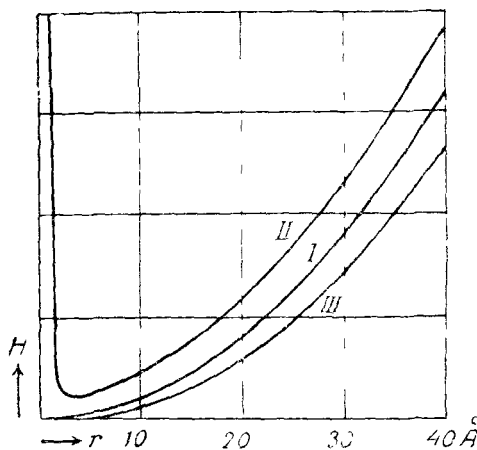


Рис. 6. Относительная частота появления пар с расстоянием $r \text{ \AA}$ между компонентами. I—незаряженные молекулы; II—противоположно заряженные одновалентные ионы в воде; III—одноименно заряженные одновалентные ионы в воде.

значительно меньше или обладают несколькими зарядами, или если растворитель обладает значительно более низкой диэлектрической постоянной, чем вода, то ассоциация может иметь место.

Дебай и Гюкель в своих формулах для более концентрированных растворов не обращают достаточного внимания на эту ассоциацию. Я пробовал провести более точный расчет, причем ионы, расстояние которых было меньше, чем соответствующее минимуму на кривой ассоциации, не причислялись к свободным ионам. Этим путем, как кажется, действительно можно пойти несколько дальше; в другом месте я попытался развить эту мысль подробнее¹⁾. Согласно этому взгляду можно объяснить, почему междионные силы сводят активную массу ионов, их осмотическое действие и их электропроводность в растворителях к небольшим долям тех значений, которые отвечали бы совершенно свободным ионам. Таким образом отпадает первое возражение Крауса против новейших воззрений на сильные электролиты.

¹⁾ Bjerum. Mat.-Phys. Medd. Kgl. Dansk. Vid. Selsk. Copenhagen. 1926.

при таком расстоянии между ионами, при котором работа разделения ионов равна $2 kT$, т. е. четырехкратной средней кинетической энергии на степень свободы. Ионные пары с таким расстоянием встречаются реже, чем пары с большим или меньшим расстоянием. Если ионы в растворе настолько малы, что могут приблизиться друг к другу значительно ближе, чем на это расстояние, то частота густо ассоциированных ионных пар становится значительной, и эту ассоциацию нужно принять во внимание для получения правильного выражения влияния междионных сил. В водных растворах хлористого натрия и калия заряды ионов не могут настолько сблизиться. Если же ионы

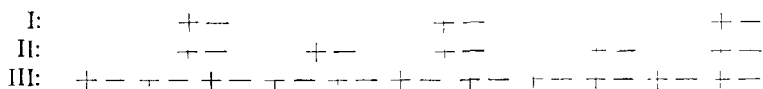
Этот способ расчета приближает современную картину раствора электролита к классической, так как здесь степень ассоциации заменяет прежнюю степень диссоциации.

Однако не следует забывать, что различие между свободными и ассоциированными ионами имеет скорее математический характер и не обладает характерной для химических процессов резкостью. С другой стороны, интересно отметить, что новая картина объясняет нам, почему классическая картина „степени диссоциации“ не только не теряет вполне своей применимости, но в тех случаях, где междуионные силы вызывают сильную ассоциацию, даже выигрывает.

Применимость и полезность модели попарно ассоциированных ионов не растет непрерывно с ростом вышеупомянутых „ассоциирующих“ внешних факторов (большое число зарядов и большая концентрация ионов, малый размер ионов и низкая диэлектрическая постоянная). Если попарная ассоциация сильна, то междуионные силы необходимо вызывают дальнейшую ассоциацию в высшие многоионные комплексы, особенно, если раствор уже не очень разбавлен. Таким путем объясняются доказанные Вальденом (Walden) высокие степени ассоциации сильных электролитов в растворителях с низкими диэлектрическими постоянными.

При ясно выраженной попарной ассоциации электропроводность ионов мала. В растворителях с очень низкой диэлектрической постоянной, при бесконечно большом разведении, говоря теоретически, ионы, правда, будут совершенно свободны и не ассоциированы; но при наименьших доступных измерению концентрациях (0,0001—0,01 молярн.) попарная ассоциация будет еще очень велика, и электропроводность поэтому мала. В концентрированных растворах при таких обстоятельствах междуионные силы могут вызвать повышение электропроводности с концентрацией. Ионные пары с ростом концентрации будут сближаться, их взаимное воздействие начнет их разрушать, чаще начнут появляться тройные и более высокие продукты ассоциации, и благодаря этому электропроводность повысится. С ростом концентрации мы приближаемся к характерному для расплавленных солей состоянию, где ионы ассоциированы очень сильно, но не только попарно; поэтому они способны к передвижению и к переносу электрического тока.

Приведенные ниже схемы I и III дают наглядное представление о состоянии разбавленного раствора ионов с попарной ассоциацией и о состоянии расплавленной соли с высокой, но не попарной ассоциацией; II изображает промежуточную ступень сравнительно крепкого раствора



В области с преобладающей попарной ассоциацией наблюдается низкая электропроводность, соединенная с сравнительно значительными осмотическими действием. Если же имеет место ассоциация высшего порядка (в многоионные комплексы), то можно наблюдать значительную электропроводность и малое осмотическое действие.

17. Суммируя вышесказанное, мы приходим к заключению, что характерной чертой сильных электролитов является не-свобода ионов. В кристалле хлористого калия ионы связаны очень крепко. Но и в кристаллическом состоянии хлористый калий является типичным сильным электролитом. Нет, характерным для сильных электролитов является то, что их ионы не соединяются между собой в химические молекулы с существенным изменением их свойств. Наоборот: их ионы могут очень тесно сблизиться, не деформируя заметно друг друга. Идеальным сильным электролитом можно назвать такой электролит, ионы которого вообще не деформируют друг друга. Теория таких электролитов и была разработана в новейших теориях и сравнена с опытными данными.

18. В согласии с представлениями Косселя (Kossel) и некоторых других исследователей-физиков можно себе представить, что существует непрерывный переход от больших, мало деформирующихся и плохо ассоциирующихся ионов через меньшие, немного легче ассоциирующиеся и деформирующиеся, к совсем маленьким ионам, образующим типичные химические комплексы при сильном изменении своих свойств. Так, должен существовать непрерывный переход от практически не ассоциирующегося KCl через слабо ассоциирующийся KNO_3 — к комплексным ионам типа $Cr(CNS)_6^{3-}$ и дальше до SO_4^{2-} , где можно себе представить шестивалентный положительный ион серы связанным с 4 двухвалентными отрицательными ионами кислорода. При рассмотрении существующего экспериментального материала мне кажется однако более вероятным, что существует более или менее резкое различие между продуктами ассоциации слабо деформирующихся ионов с одной стороны и более или менее устойчивыми химическими комплексами, построенными из сильно деформированных или совершенно распавшихся ионов, с другой стороны.

Быть может, химическое комплексообразование связано с тем, что известные электроны, связанные в свободном ионе с одним ядром, становятся общей собственностью двух атомных ядер. Я считаю наиболее вероятным, что такой переход не совершается непрерывно, а происходит так, что электрон в определенном положении внезапно перескакивает на совершенно новую орбиту, связывающую его с обоими ядрами.