

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ¹⁾.

М. Вин, Г. Иоос, Э. Ланге.

И. М. Вин. (Иена). Об отклонении электролитов от закона Ома.

Еще совсем недавно казалось, что природа растворов и явлений, наблюдаемых при электролитической проводимости, была вполне выяснена классическими работами Вант-Гоффа, Аррениуса и Кольрауша. Электропроводность согласно этим работам определялась подвижностью ионов и степенью диссоциации. Согласование результатов электрических и осмотических измерений степени диссоциации, казалось, подтверждало лучше всего теорию диссоциации; она являлась таким образом основой учения об электролитических растворах. Все мы в течение десятилетий с радостью и гордостью излагали ее на наших лекциях.

Однако уже очень давно появились некоторые сомнения. Оказалось, что ход убывания эквивалентной электропроводности сильных электролитов несовместим с законом действия масс. Был разработан ряд теорий, основанных на предположении, что для сильных электролитов диссоциация является полной, а уменьшение эквивалентной электропроводности с концентрацией зависит от электростатических сил, с которыми ионы действуют друг на друга, повышающихся при более значительных концентрациях благодаря незначительным расстояниям ионов. В последние годы, после ряда не

¹⁾ Рефераты, прочитанные на 90-м съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Гамбурге в сентябре 1928 г. Phys. Z. S. 29 751, 1928.

вполне удачных попыток, Дебай и его сотрудники разработали теорию, которая согласуется с наблюдением качественно и в широких пределах также и количественно. Подробнее эта теория будет доложена ИООСом¹⁾.

Дебаевская теория не оказалась пригодной для всестороннего усвоения, особенно химиками. Ясная и гибкая теория диссоциации, особенно если она дополнена в некоторых случаях столь же гибкими представлениями о гидролизе, комплексообразовании и т. д., вполне удовлетворяет теоретическим потребностям большинства химиков. Но как бы ни была удобна теория диссоциации, мы должны отойти от нее и в исследовательской работе, и в преподавании, если окажется, что она в основе неправильна.

Вожди современной физической химии, например Нернст в последнем издании своего классического учебника теоретической химии, относятся к новой теории по меньшей мере холодно. Правда в своих новейших работах Нернст ведет расчеты уже с ее помощью и пытается только определить границы, с которых наряду с дебаевским эффектом, начинает сказываться также ассоциация. Такой знаток электролитических явлений, как Вальден, также в сущности настроен против дебаевской теории, что находит выражение в его статье, посвященной памяти Аррениуса. Он высказывает там мнение, что современная теория с ее более или менее сложными и чисто физическими вспомогательными представлениями все более и более удаляется от идеала Менделеева, по которому каждое общее решение в конечном счете должно учитывать химические соотношения наравне с физическими. В заключение Вальден сравнивает Аррениуса с Берцелиусом, к представлениям которого об электроположительных и электроотрицательных элементах, в конце концов снова вернулись и спрашивает в раздумьи: последует ли также и в учении об электролитических растворах когда-нибудь возврат к представлениям Аррениуса?

¹⁾ См. стр. 349.

Причина того, что определенное и ясное решение в вопросе о диссоциации затруднительно, заключается в невозможности достаточно надежных измерений зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации, к чему я сейчас и перейду. Для выбора между обоими пониманиями необходимы новые наблюдения, новые явления, которые могли бы действительно образовать пробный камень для теории. Если одна теория вполне может выяснить такие новые явления и даже способна их предвычислить, в то время, как другая беспомощно стоит перед ними, то выбор сделан. Подобные опыты возможны по различным направлениям. Сначала будет доложено об опытах относительно электропроводности, затем Г. Иоос покажет, насколько далеко теория способна объяснить новые явления, и в заключение Э. Ланге расскажет о калориметрических и оптических опытах, которые допускают сделать некоторые заключения о диссоциации.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ.

Изменение электропроводности с концентрацией было точно исследовано уже Кольраушем и многими другими, однако результаты установлены до некоторой степени надежно только для простейших электролитов с 1—1- и 1—2-валентными ионами¹⁾. Для электролитов с многовалентными ионами они очень неточны, хотя как раз

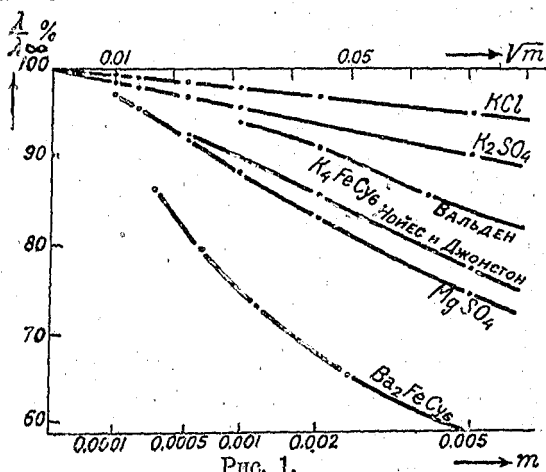


Рис. 1.

¹⁾ 1—1-валентными электролитами называются такие, которые состоят из одновалентных ионов, напр. NaCl, 1—2—из одно- и двухвалентных (K_2SO_4) 2—2—из двухвалентных ($MgSO_4$) и т. д. *Прим. пер.*

здесь, где изменения с концентрацией особенно велики, теория могла бы быть проверена лучше всего. Рис. 1 показывает процентное отклонение растворов различных концентраций сравнительно с электропроводностью при бесконечном разведении для электролитов с ионами различной валентности. За ординаты взята электропроводность в процентах λ_{∞} , за абсциссы — корень квадратный из эквивалентной концентрации. Только для электролитов с 1—1- и 1—2-валентными ионами кривая прямолинейна в боль-

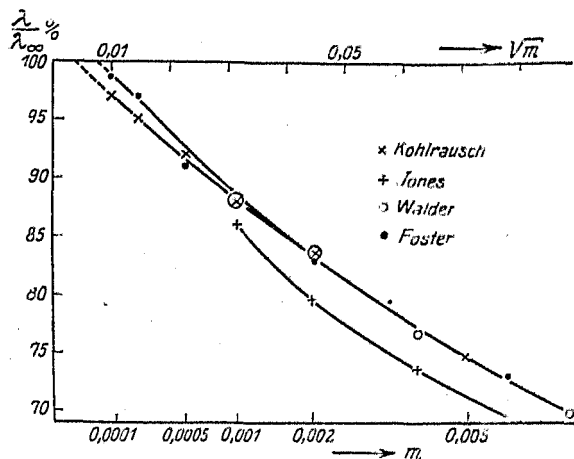


Рис. 2.

шой области концентраций. Для ионов более высокой валентности, например сернокислого магния, железисто-синеродистого калия, наблюдения с одной стороны очень неточны и кроме того прямая искривляется, причем кривизна начинается при тем больших разведениях, чем больше валентность иона. Кроме этого ясно видно, что часто экстраполяция наблюдений для очень разведенных растворов приводит не к значению 100, но к более высоким значениям; это является, вероятно, следствием изменений ионов (например гидролиза). Рис. 2 показывает, что эта неопределенность выступает даже при такой соли, как сернокислый магний. Из всего этого следует, что надежная и ясная проверка теории на основании этих измерений невозможна.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ЧАСТОТЫ И ОТ НАПРЯЖЕНИЯ ПОЛЯ.

При изучении электропроводности электролитов можно ожидать новых явлений в двух направлениях, прежде всего, если применять для измерения электропроводности переменный ток очень высокой частоты и исследовать — будет ли зависеть электропроводность и диэлектрическая постоянная от частот, примененных для измерений. Теория для этого случая была в недавнее время разработана Дебаем и Фалькенгагеном. Измерения еще находятся в самой начальной стадии, так как для очень высоких частот не существует еще никаких способов, которые допускали бы одновременно измерять с достаточной точностью электропроводность и диэлектрическую постоянную проводящих жидкостей. Предварительные измерения в Лейпцигском физическом институте подтвердили теорию.

Второе направление исследований состоит в том, что измеряют электропроводность электролитов в полях очень высокого напряжения, причем ионы получают очень большие скорости, и смотрят будут ли при этом происходить изменения электропроводности с напряжением. Последний вопрос разрабатывался в недавнее время мною и моими сотрудниками, и я хочу об этом вкратце доложить.

Мы привыкли, что ионы движутся в электролитах со скоростью улитки. Например, в поле 1 V/cm натрий-ион движется со скоростью $1,6 \text{ cm}$ в час. Спрашивается: будет ли скорость ионов возрастать пропорционально полю до напряжений больших, чем $100\,000 \text{ V/cm}$, причем ионы достигнут скорости нескольких метров в секунду, и сохранит ли закон Ома свою силу для подобных скоростей? Трудности исследования заключаются в том, что при несколько большей длительности тока мощные тепловые эффекты и электролитическое разложение могли бы сделать невозможными всякие измерения. Остается таким образом только применить для этих измерений чрезвычайно короткие токи, для-

щиеся приблизительно одну миллионную секунды. Естественно, было бы хорошо, если бы высокое напряжение оставалось в продолжение этого короткого времени постоянным и

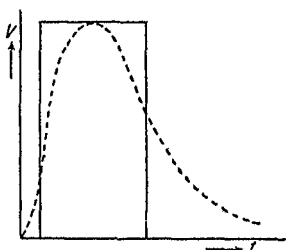


Рис. 3.

имело бы форму сплошной линии рис. 3. Однако это к сожалению невозможно и остается только применить непродолжительные сильно затухающие разряды конденсатора, причем напряжение со временем изменяется примерно по пунктирной кривой рис. 3. При этом можно приблизительно вычислить среднее по времени от напряжения и поля. Толчкообразный ток, дававший напряжение,

применялся одновременно и для измерения электропроводности, причем эффект тока измерялся с помощью термоэлемента или детектора (рис. 4).

Простейшим образом это осуществлялось, если исследуемое сопротивление включалось поочередно с некоторым другим независимым от напряжения сопротивлением и изменялось до тех пор, пока не получался одинаковый эффект тока. При повышении напряжения через увеличение искрового промежутка получалось изменение исследуемого сопро-

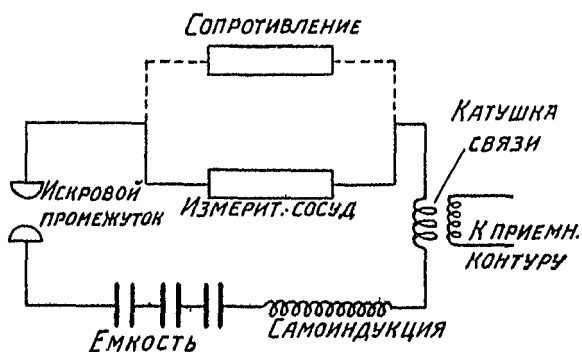


Рис. 4.

тивления с напряжением. Этот метод был усовершенствован И. Мальшем и мной до степени прецизионного метода, причем вместо наблюдения отброса был введен нулевой способ (рис. 5). Цепь тока разветвлялась: в одну цепь входило исследуемое сопротивление, в другую — служившее для сравнения. Обе ветви были связаны с одной ветвью бареттера; если они имели равные сопротивления, то в бареттере

не наблюдалось никакого отброса гальванометра. Этот метод очень точен, им можно с уверенностью определить изменения в электропроводности равные $0,01\%$ — точность, которой, как правило, едва ли можно надеяться достигнуть при методе моста Кольрауша.

Из этих измерений следует, что у электролитов всегда наступает увеличение электропровод-

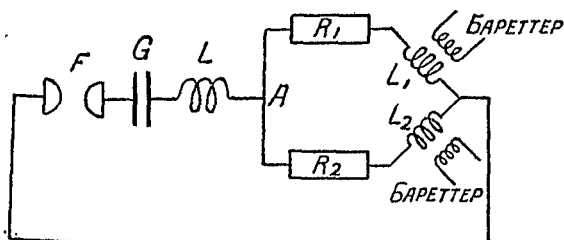


Рис. 5.

ности при повышении напряжения. Наблюдались изменения до 50% . Ход изменений с усилением поля дан схематически для трех растворов с ионами различной валентности на рис. 6, причем напряжения поля нанесены как абсциссы.

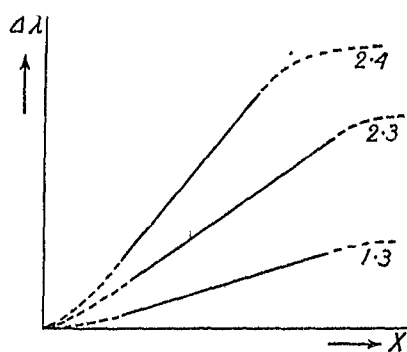


Рис. 6.

Электропроводность вначале медленно повышается вместе с полем (первая пунктирная часть кривой), затем следует приблизительно прямолинейная часть (на рисунке сплошная черта) и в заключение наступает снова загиб книзу (вторая пунктирная часть кривой). Обе пунктирные части имеют особый интерес. Первую пунктирную часть, т. е. действие относительно слабых по-

лей, можно представить эмпирически формулой вида:

$$\Delta\lambda = AX^2 (1 - LX^2),$$

где X обозначает напряжение поля. Константа A быстро растет с валентностью ионов и является тем большей, чем сильнее разведение, увеличиваясь также с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя. Соответственно

этому мы видим на рис. 6 более крутой подъем кривой для раствора с 2—4- и 2—3-валентными ионами, чем для раствора с 1—3-валентными.

В таблице 1 даны некоторые наблюдения и сравнены с эмпирической формулой:

$$A = z_1^2 z_2^2 \sqrt{\frac{z_0}{z}} \cdot 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ В/см.}$$

Видно, что эта формула представляет наблюдения до некоторой степени правильно.

Таблица I.

Соль	$z_1^2 z_2^2$	$\Lambda \cdot 10^9 \text{ (В/см)}^2$	
		$z = 0,001$	$z = 0,00025$
$\text{Li}_3 \text{ Fe (CN)}_6$	9	0,51	0,88
формула	9	0,50	1,00
$\text{Li}_4 \text{ Fe (CN)}_6$	16	0,91	2,00
FeSO_4	16	1,11	1,96
формула	16	0,90	1,80
$\text{Mg}_3 [\text{Fe (CN)}_6]_2$	36	2,63	5,10
формула	36	2,00	4,00
$\text{Mg}_2 [\text{Fe (CN)}_6]$	64	3,80	9,60
формула	64	3,50	7,10

В этой таблице z_1 и z_2 обозначают валентности ионов, входящих в состав данного электролита, и удельную электропроводность раствора, цифры, написанные в одной строке с химической формулой, дают эмпирическое значение константы A , нижние — вычисленные значения по только что приведенной формуле.

Эта первая часть особенно интересна, так как ее вполне можно сравнивать с теоретическими данными.

Теперь я перехожу к более сильным полям, т. е. к верхней пунктированной части кривой. Поле, при котором становится заметным загиб кривой вниз, в высокой степени зависит от концентрации. Этот загиб наступает тем раньше,

чем разведеннее раствор, так что в очень разведенных растворах подъем кривой сначала очень крут, но скоро делается покатым, в то время как в более концентрированных растворах подъем вначале невелик, но продолжается до очень сильных полей. Получается, следовательно, картина рис. 7; кривые пересекаются.

Увеличение проводимости с силой поля делается при сильных полях все слабее и кажется, что оно стремится к некоторому предельному значению. Для очень разведенных растворов это предельное значение достигается много

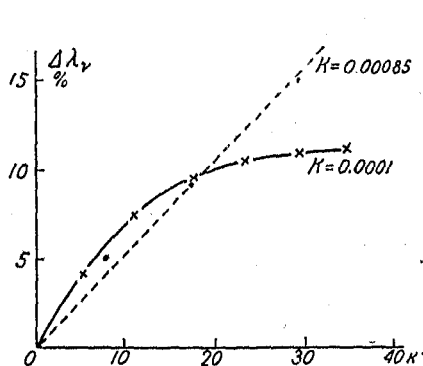


Рис. 7.

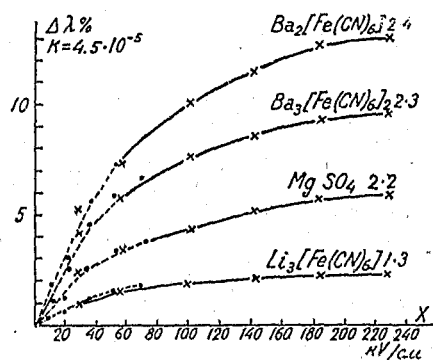


Рис. 8.

раньше и лежит ниже, чем при более концентрированных растворах. Из-за проскакивания искры я мог наблюдать предельный эффект только для очень разведенных растворов. При этом последние опыты подтвердили высказанное в одной более ранней работе предположение, что в пределах ошибок опыта предельное значение проводимости в очень сильных полях согласуется со значением проводимости при бесконечном разведении (λ_∞). Это обозначает, что при очень больших скоростях, причины, которые обуславливают падение эквивалентной электропроводности с концентрацией, исчезают. На рис. 8 я даю ход электропроводности при очень больших полях для четырех различных растворов. Видно, что предельные значения приблизительно достигнуты и что при более высоковалентных электролитах они лежат выше, чем при низковалентных. В таб.

лице II даны некоторые числа для предельного эффекта и наблюдаемые значения $\Delta\lambda_y$ сравнены с $\Delta\lambda_c$, полученных из измерения электропроводности при двух различных концентрациях. Если учесть ненадежность обоих способов измерения, согласование является достаточным.

Гемант¹⁾ недавно наблюдал у очень плохо проводящих жидкостей также повышение электропроводности с усилением поля. При ничтожной проводимости он мог, не опасаясь слишком большого выделения джоулевого тепла, или электролиза, долгое время действовать сильными полями. Таким образом он мог отделить измерение электропроводности и получения сильного поля друг от друга. При этом выяснился важный для теории факт, что увеличение электропроводности наступает только тогда, когда сильное поле направлено одинаково с напряжением, служащим для измерения, и не наступает, если поле и напряжение направлены перпендикулярно друг к другу.

Таблица II.

$$z = 2,3 \cdot 10^{-3}$$

Соль	$Z_1 Z_2$	$m \cdot 10^3$	$\Delta\lambda_y$	$\Delta\lambda_c$
$\text{Li}_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$	1,3	0,18	2,8 ‰	2,4 ‰
Mg SO_4	2,2	0,21	4,0 ‰	5,3 ‰
$\text{Ba}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	2,3	0,15	6,2 ‰	7,0 ‰

$$z = 9,2 \cdot 10^{-3}$$

Соль	$Z_1 Z_2$	$m \cdot 10^3$	$\Delta\lambda_y$	$\Delta\lambda_c$
$\text{Li}_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$	1,3	0,74	5,5 ‰	4,9 ‰
Mg SO_4	2,2	0,93	9,0 ‰	11,2 ‰
$\text{Ba}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	2,3	0,73	14,2 ‰	15,0 ‰

В заключение сопоставим новые явления еще раз:

¹⁾ А. Geym ant, Phys. ZS. 29, 289, 1928.

При электролитической проводимости наступает всегда увеличение электропроводности с полем. В более слабых полях это увеличение вначале пропорционально квадрату поля. Коэффициент пропорциональности растет приблизительно параллельно квадрату произведения валентностей и является большим при малых диэлектрических постоянных и более низких концентрациях. При очень больших полях электропроводность стремится к некоторому предельному значению, которое достигается тем раньше, чем больше разведение. Это предельное значение в пределах ошибок опыта совпадает с электропроводностью при бесконечном разведении. Если поле перпендикулярно к напряжению, применяемому для измерения электропроводности, то увеличения электропроводности не наступает.

Все эти разнообразные явления должны объясниться истинной теорией растворов электролитов качественно, а насколько возможно и количественно. Насколько это действительно так, покажет в своем докладе Г. Иоос.

Н. Г. Иоос (Иена). Теоретическое объяснение зависимости электролитической проводимости от напряжения и частоты тока.

Как уже упоминалось раньше, теория диссоциации электролитов не дает никакого способа даже для качественного объяснения зависимости электролитической проводимости от напряжения поля и для зависимости этого эффекта от валентности ионов, диэлектрической постоянной растворителя и концентрации. Напротив, на основании новых представлений об электропроводности, принимающих, в противоположность классической теории диссоциации, в качестве основной причины зависимости электропроводности от концентрации у сильных электролитов взаимную связь ионов вследствие их электростатических взаимодействий, достигается подробное теоретическое объяснение зависимости электропроводности от напряжения и частоты. Теперь я должен несколько ближе остановиться на основных мыслях новой теории электролитов, чтобы получить некоторый масштаб, насколько численный расчет рассматриваемого эффекта можно расценивать как подтверждение теории,

так как согласование между теорией и опытом расценивается, смотря по числу введенных произвольных постоянных, различно. Эти основания теории совершенно ясны и находятся вне всякого сомнения: мы рассматриваем ионы, как шары, которые движутся под влиянием приложенного поля в растворителе, обладающем внутренним трением, и обращаем внимание исключительно на то, чем раньше пренебрегали: именно, — на то, что ионы являются носителями электрических зарядов, вследствие чего они должны действовать друг на друга с некоторыми силами. Что эти электростатические силы не очень малы, можно судить по такой маленькой шуточной задаче: разделим моль каменной соли на ионы и удалим противоположные ионы на расстояние земных полюсов; тогда, как легко подсчитать, все же будет существовать сила притяжения, в круглых цифрах равная 50 000 м. Но насколько ясна физическая сущность, настолько трудна математическая обработка вопроса об этих междионных силах. В 1923 г. в первый раз Дебай и Гюккель нашли путь, который, с одной стороны, можно было преодолеть математически и который, с другой стороны, несмотря на неизбежные упрощения, не искажал естественной картины явления.

Когда мы представляем себе наглядно расположение ионов в растворе соли, то мы думаем, что это распределение при комнатной температуре еще не слишком отличается от наступающего при абсолютном нуле расположения, соответствующего наименьшей электростатической энергии. Это расположение мы можем яснее всего представить себе на кристаллической решетке типа каменной соли. Характерно, что в непосредственном соседстве с некоторым определенным ионом находятся ионы противоположного знака. Представляя себе это расположение несколько искаженным, мы приходим к картине расположения ионов в электролитах. Великая заслуга Дебая и Гюккеля, которые впервые сделали силовые действия в такой сложной системе доступными для расчетов, состоит в следующем: воображая себе при наличии многих положительных ионов расположение окружающих их положительных и отрицательных ионов закрепленным, мы можем образовать некоторое среднее

распределение зарядов, которое соответствует некоторому непрерывному отрицательному пространственному заряду, убывающему с расстоянием. Дальше мы будем вести расчеты только с этим средним непрерывным зарядом. Таким образом становится возможным применить для области, окружающей некоторый выбранный нами ион, заимствованные из физики континуума понятия „потенциал, плотность пространственного заряда“. При движении иона пространственный заряд, окружающий ион, действует на него силами двух родов: первой является стоксовская сила трения растворителя, связанная с его увеличением, которая убывает с расстоянием, но простирается далеко за пределы собственно радиуса иона. Если бы вокруг положительного иона в среднем находилось одинаковое число положительных и отрицательных ионов, то возникшее течение около самого рассматриваемого иона совершенно уничтожилось бы. Но, благодаря избытку противоположных зарядов, составляющая, противоположная движению положительных ионов, перевешивает, что действует таким образом, как будто сопротивление трению увеличилось. Эту первую добавочную силу мы будем называть электрофоретической силой. Еще важнее вторая сила, причина появления которой лежит в конечности времени образования ионной атмосферы. Если сначала мы представим себе эту атмосферу очень инертной, так, что она обладает шаровой симметрией, существовавшей еще во время t тогда, когда ион за интервал Δt продвинулся на известное расстояние вперед, то мы увидим, что сзади него будет находиться некоторый избыточный отрицательный заряд, вызывающий появление некоторой тормозящей силы. Силу, вызванную этим отставанием пространственного заряда, мы назовем силой релаксации. Дебай и Гюккель составляют дифференциальные уравнения для образования пространственного заряда, но сейчас же ограничиваются только интересующим их стационарным состоянием, при котором пространственный заряд, рассматриваемый с движущегося иона, сохраняет свое расположение. Приближенная интеграция этих очень сложных уравнений дает как для электрофоретической, так и для релаксационной силы значение,

пропорциональное скорости иона и, следовательно, — приложенной силе поля; иначе говоря, закон Ома, пропорциональность между силой поля и током, обусловливаемым скоростью ионов, в первом приближении не нарушается ионными силами. Но ясно, что при повышении точности вычислений можно ожидать отклонений от этой пропорциональности. Главным результатом вычислений Дебая и Гюккеля является вывод эмпирического предельного закона Кольрауша, по которому для очень разведенных растворов убывание электропроводности, т. е. относительное отклонение эквивалентной электропроводности от значения электропроводности при бесконечном разведении, пропорционально корню квадратному из концентрации, в то время как теория диссоциации требует, благодаря закону действия масс, пропорциональности с первой степенью концентрации. Что касается численной проверки дебаевских расчетов, то заметим, что его формулы содержат еще некоторую произвольную константу, именно введенный для вычисления электрофоретической силы ионный радиус, который не идентичен с радиусом, вычисляемым из подвижности иона по стоксовскому закону. Численная проверка поэтому состоит в том, что для этих радиусов получаются приемлемые значения, т. е. числа порядка 10^{-8} , что наблюдается и на самом деле.

Теперь надлежит рассмотреть с точки зрения теории Дебая-Гюккеля наблюдаемое Вином увеличение электропроводности при больших напряжениях. Качественно такого эффекта можно ожидать по следующим основаниям: вообразим себе, что ионная атмосфера очень инертна и ион внезапно смещен на большое расстояние дальше, тогда ее влияние в этом направлении очень незначительно и исчезает при достаточно больших расстояниях. Эти рассуждения, которые в такой форме имеют некоторое подобие с историей об Ахилле и черепахе, стали бы законными, если бы мы знали что-нибудь количественное о времени образования ионной атмосферы, что теперь достигнуто вычислениями Дебая и Фалькенгагена, разбираемыми позже. Можно однако ожидать, что исходящая от ионной атмосферы тор-

мозаичная сила растёт не в такой же степени, как скорость иона, и это следует строго, если вычислить ближайшее приближенное решение дифференциальных уравнений Дебая и Гюккеля: получаются, по крайней мере качественно, все существенные черты наблюдаемого явления как зависимость эффекта напряжения от концентрации, валентности ионов и диэлектрической постоянной растворителя. Что касается зависимости от силы поля, то теория не даёт наблюдаемой линейной зависимости. Но можно показать, что наблюдаемая кривая является касательной к некоторой интегральной кривой, и дальнейшие измерения при относительно малых напряжениях дают действительно требуемый теорией ход.

Эти вычисления были между тем значительно упрощены г-жей Блюментритт на основании произведенных Л. Онзагером ¹⁾ улучшений расчетов Дебая-Гюккеля. Теория Дебая-Гюккеля содержит в одном месте маленькую непоследовательность: образование и изменение ионной атмосферы по существу обусловлено тепловым движением. Но для рассматриваемого иона оно не учитывается, так как предполагается, что он движется прямо по направлению поля. По сравнению Дебая такой ион подобен очень тяжелому, толстому человеку, который прокладывает себе путь через беспорядочно толкующуюся толпу. Такое выделение рассматриваемого иона из остальных неправильно. Этот человек, благодаря тому, что он обладает массой ничуть не большей, чем толкающиеся люди, сам сбивается то туда, то сюда, и это зигзагообразное движение значительно изменяет расчеты. Теория, улучшенная таким образом, делает излишним введение собственно электрофретического радиуса,—получается очень хорошее согласование, если вести расчет только с радиусом, оцениваемым по закону Стокса из сопротивления трения среды. Благодаря этому окончательные формулы Онзагера, которые не изменяют уже упоминавшегося результата дебаевской теории, закона квадратных корней, не содержат никаких индиви-

¹⁾ L. Onsager, Phys. ZS. 37, 388, 1926; 38, 277, 1927.

дуальных констант, кроме подвижности при бесконечном разведении, из которой посредством стоксовского закона получается радиус. Если взять за основу дифференциальные уравнения Онзагера, то получается для зависимости электропроводимости от напряжения следующая окончательная формула: изображая эту зависимость от напряжения формулой с двумя постоянными:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = AX^2 (1 - \mathfrak{B}X^2)$$

для коэффициентов мы будем иметь

$$A = 6,61 \cdot 10^{-5} \frac{z_1 z_2 (z_1 + z_2)^{1,5}}{T^{2,5} \sqrt{D} \sqrt{\eta} f_\lambda} \cdot \frac{q^{2,5}}{(1-q)^3} K_1 + \\ + 6,3 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{z_1 z_2 \sqrt{z_1 + z_2} q^{1,5} \sqrt{D}}{T^{1,5} \sqrt{\eta} (1 + \sqrt{q})^2 \Lambda \xi}$$

$$K_1 = -0,2 \sqrt{b} + 0,075 + 0,15q - 0,025q^2$$

$$q = \frac{z_2 \rho_1 + z_1 \rho_2}{(z_1 + z_2)(\rho_1 + \rho_2)}; \mathfrak{B} = 1,09 \cdot 10^{-11} \frac{D(z_1 + z_2)q K_2}{T\eta(1-q)^2 K_1}$$

$$K_2 = -0,00558 + 0,06696q + 0,10045q^2 - 0,02232q^3 + \\ + 0,00335q^4 - 0,14286q^{1,5}$$

Здесь обозначают: T — абсолютную температуру, D — диэлектрическую постоянную, η — эквивалентную концентрацию на литр, z_i — валентность ионов, ρ_i — их постоянную трения при бесконечном разведении (т. е. обратные значения подвижностей), $f_\lambda = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$; Λ_∞ — эквивалентную электропроводность при бесконечно-большом разведении, ξ — вязкость растворителя.

Как видно, сюда не входит более никаких индивидуальных постоянных, кроме подвижности ионов, которая может быть измерена. Численное согласование с результатами Вина, которое можно показать на любом произвольно выбранном примере, хорошо настолько, насколько это можно ожидать для теории при таких больших упрощениях.

ЧИСЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОЭФИЦИЕНТОВ A И B ДЛЯ ЭФФЕКТА НАПРЯЖЕНИЯ.

Соль (в H_2O)	Эквивалентная концентрация $\eta \times 1000$	$A \cdot 10^{11}$		$B \cdot 10^{11}$	
		вычисл.	наблюд.	вычисл.	наблюд.
$MgSO_4$	6,05	1,12	1,49	1,25	1,7
	2,72	1,50	1,96	2,78	2,3
	1,27	2,04	2,5	5,95	6,0
$K_4 Fe (CN)_6$	3,63	1,07	0,88	2,14	2,3
	1,72	1,48	1,17	4,51	2,9
	0,83	2,05	(0,82)	9,36	(3,8)
$Ba_3 [Fe (CN)_6]_2$	5,15	3,19	3,9	1,67	2,1
	2,25	4,16	5,1	3,82	4,5
	0,94	5,42	5,6	9,15	7,5
$Ba_2 Fe (CN)_6$	5,75	4,20	6,6	2,25	3,2
	2,60	5,54	10,9	4,98	3,9
	1,08	7,20	(11,6)	11,9	(6,9)
KJ в ацетоне	8,33	1,82	1,5	1,04	3,0
	3,44	2,38	1,9	2,5	3,0
	1,51	3,18	2,3	5,7	3,5

Что доказывает нам это согласование между теорией и опытом? Оно показывает, что вычисление ионных сил было проведено правильно: потому что почти количественный подсчет при таких сложных явлениях, как измеряемые при виновских опытах, чего-нибудь да стоит. На следующий за этим вопрос: насколько далеко действительно диссоциированы растворы сильных электролитов, если учесть дебаевские силы? — эти результаты не дают никакого ответа. Дело в том, что существующая, может быть недиссоциированная, часть не играет здесь вообще никакой роли. Однако теория указывает путь, который может привести по крайней мере принципиально к решению этого вопроса, хотя на дороге имеются многие экспериментальные трудности. Именно мы должны искать такие условия, при которых ионные силы исчезают. Измеренная при таких условиях разность электропроводностей при конечном и бесконечном разведении дает тогда действительно меру для количества существующих недиссоциированных молекул. Но прежде, чем я буду гово-

речь об этих условиях, я желал бы несколько остановиться на определении „диссоциированный“ и „недиссоциированный“, чтобы получить четкие основания для дискуссии. В старой теории диссоциации представляли в растворе NaCl рядом с ионами настоящие молекулы точно так, как бы представляя себе и твердую соль, построенную из молекул. Но с тех пор, как стало известно, что решетка твердой соли является ионной решеткой, можно сомневаться в существовании настоящих молекул NaCl в растворе. Однако мы знаем из измерений плотности пара Нернстом, что пар этой соли двухатомен, так что не исключена и возможность существования таких молекулярных образований в растворе. Эти молекулярные образования электростатически непонятны, электростатика всегда привела бы снова к ионной атмосфере, скорее дело идет здесь о прерывных квантообразных изменениях, которые теперь стали доступнее пониманию при помощи квантовой механики, благодаря работам Гейтлера и Лондона ¹⁾. Только такие истинно химические молекулы определенного состава могут считаться за молекулы, когда речь идет о степени ассоциации. Более значительные, электростатически связанные, образования в принципе всегда подчиняются дебаевской теории. В этом отношении Бьеррум ²⁾, как он утверждает во многих местах, признает свои ассоциированные ионные агрегаты только как вычислительные, вспомогательные величины, но не как истинные химические молекулы. С другой стороны, никто не опровергает существования истинных химических молекул в слабых электролитах, особенно при органических солях, и непрерывность природы позволяет ожидать, что подобные образования в малых количествах существуют также и в сильных электролитах. Попыткам, делавшимся до сих пор из опытов, в которых действуют ионные силы, учитывая действие этих сил, получить из необъясняемого этими силами изменения электропроводности степень диссоциации при-
суща значительная ненадежность. Не всякое отклонение

¹⁾ Ср., напр., статью Лондона УФН, т. IX, вып. 2. 1929. *Ред.*

²⁾ N. Bjerrum, *Ergebn. d. exakten Naturwissenschaften*. 5, 125, 1926 (ср. УФН, 7, 269, 1927).

от дебаевского закона квадратного корня для зависимости от концентрации можно свалить на существование ассоциированной части, скорее этот закон представляет только первое приближение для очень разведенных растворов. Поэтому нужно, при переходе к концентрированным растворам, дифференциальные уравнения Дебая-Гюккеля и Онзагера развить дальше в отношении концентрации. Такой расчет был произведен Редлихом¹⁾ на основании первоначальных уравнений Дебая-Гюккеля. Он пришел к выводу, что для щелочно-галогидных солей полная диссоциация существует до 0,1 молярных растворов. Но точность вычислений, основанных на первоначальных уравнениях Дебая-Гюккеля, в которые входит электрофоретический ионный радиус, недостаточна, чтобы исключить малые степени ассоциации (порядка одного процента).

Напротив, совершенно свободно от гипотез следующее рассуждение, которое для оценки истинной степени диссоциации применил Онзагер²⁾ и независимо от него, несколько позже, Нернст³⁾: если мы имеем две соли с одинаковой проводимостью при бесконечном разведении и одинаковыми числами переноса, то для обеих солей все входящие в ионные силы величины равны. Поэтому отклонения в электропроводности, оказывающиеся при больших концентрациях, нужно отнести за счет химических изменений. Онзагер и проводит такое сравнение. Соли, рассматриваемые им, не строго идентичны и, если можно сомневаться, не обуславливаются ли индивидуальные отклонения щелочно-галогидных соединений этими малыми различиями, то вне всяких сомнений стоит аномальный ход кривой для солей таллия, для которых давно было известно, что они в водных растворах образуют сложные комплексы⁴⁾. Нернст

1) O. Redlich, Phys. ZS. 26, 199, 1925; 27, 528. 1926.

2) L. Onsager, Phys. ZS. 28, 295 Fig. 6, 1927.

3) W. Nernst, Berl. Ber. 19. I. 1928.

4) Возникают ли при увеличении концентрации нейтральные молекулы или более многозначные ионы, которые также понижают электропроводность благодаря их большому стоковскому сопротивлению, решить трудно.

дошел до гораздо больших концентраций и дает для 0,1 молярных растворов следующие степени ассоциации:

KJ	KIbr	KCl	KbCl	CsCl	KNO ₃	TiNO ₃
1,1	1,7	(2)	2,6	3,1	5,2	11,1

По старой теории:

11	12	12	18	13	15	21,6
----	----	----	----	----	----	------

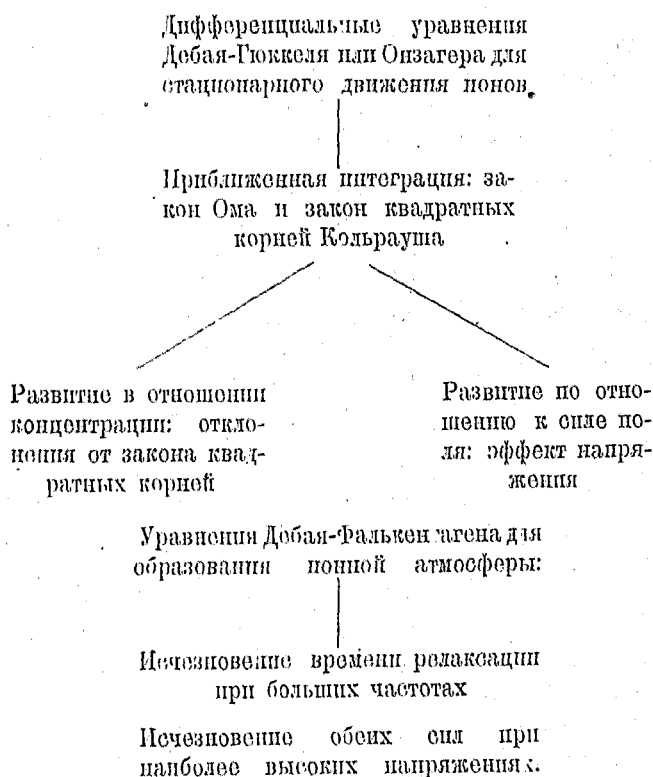
В основе этих чисел лежит полученное из теплоты разведения значение 98% диссоциации 0,1 молярного раствора KCl. Ниже стоят степени ассоциации, следующие из старой теории. В следующем докладе будет обсужден вопрос, насколько достоверны полученные из теплот разбавления степени ассоциации, при помощи которых впервые было достигнуто нормирование верхних чисел. Однако принято, что теория указывает нам путь к прямому определению, причем она позволяет указать условия, при которых ионная сила исчезает. Дебай и Фалькенгаген¹⁾ в двух больших работах, появившихся в нынешнем году, вычислили время, которое требуется для образования ионной атмосферы. Естественно, эта задача математически еще много сложнее, чем вычисление распределения ионной атмосферы в стационарном состоянии. Главный результат заключается в том, что время образования имеет порядок $10^{-10}/m$ сек (m — молярная концентрация). Если мы наложим переменное напряжение, частота которого больше, чем это время, то качественно уже видно, что время релаксации будет меньше и при очень быстрых изменениях совершенно исчезает. Так как мы представляем себе ионную атмосферу покоящейся, то она действует тормозяще при уходе иона и в такой же степени ускоряюще при его возвращении к прежнему месту. Электрофоретическая сила по существу, напротив, независима от частоты, так как связь через трение между ионами и приводящее к электрофоретической силе решеткоподобное распределение не имеет дела с временем образования атмосферы.

Но знание времени релаксации имеет важность также и для эффекта напряжения. Когда мы переходим к очень мощным полям, при которых скорость иона имеет порядок

¹⁾ P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. ZS. 29, 121, 401 (1928).

1 м/сек, то ион уже через время, равное части времени образования атмосферы, находится совершенно вне ее области, т. е. при больших скоростях характерное распределение вообще более не образуется и исчезает как релаксационная, так и электрофоретическая сила. Следовательно, при самых больших полях измеряется проводимость, свободная от ионных сил. Конечно и здесь нельзя идти бесконечно далеко, уже хотя бы благодаря искровому пробое, иначе мы достигнем скоростей, при которых, по гидродинамике, Стоксовский закон должен быть изменен. При скоростях 1 м/сек эта поправка равна по вычислениям Озена 0,1%.

Если вы позволите, я в заключение схематически еще один раз повторю, каким образом можно развить законченную картину электропроводности в смысле более тонких явлений из основного предположения о существовании ионной атмосферы и вызываемых ею сил:



III. Э. Ланге (Мюнхен). Новые термохимические и рефрактометрические исследования в области сильных электролитов.

Когда великий исследователь в области электролитов, Сванте-Аррениус (1)¹⁾, 41 год тому назад формулировал свою все перевернувшую теорию электролитической диссоциации, он совершенно не предчувствовал, что 40 лет спустя, вопреки значительным успехам в этой области, все еще горячо будут обсуждаться основные вопросы о природе растворов электролитов. Я желал бы выделить кроме него еще некоторые имена, наиболее характерные для различных фазисов развития теории. Вант-Гоф (2) создал основы теории, где он учил нас применять законы идеальных газов к так называемым идеально разведенным растворам. Потом пришел Аррениус (1), учение которого о том, что более или менее значительная часть растворенного электролита распадается на ионы, и в настоящее время еще сохранило силу для так называемых слабых, т. е. мало диссоциированных, электролитов, и приводит к применению закона действующих масс в его первоначальной форме к зависимости степени диссоциации от концентрации. Я назову также Н. Бьеррума (3) и Г. Н. Льюиса (4), создавших термодинамические понятия, тесно связанные с высказанным впервые Сезерлэндом (5) представлением о междуионных силах, действующих между возникающими, благодаря полной диссоциации, ионами. Наконец нужно упомянуть П. Дебая (6), которому вместе с Гюккелем впервые удалось развить для таких практически вполне диссоциированных электролитов количественную теорию, вполне применимую, по крайней мере, в области очень разведенных растворов. В настоящее время исследуется вопрос о том, насколько можно объяснить экспериментально определяемые свойства растворов, в первую очередь умеренно концентрированных, только на основании представлений о таких междуионных силах, или же следует учесть и другие факторы, в особенности существование недиссоциированной части. Уже Бьеррум (7)

¹⁾ Цифры в скобках относятся к указателю литературы в конце статьи.

думал, что можно лучше вычислять коэффициенты активности при помощи представления об ассоциации ионов. Затем К. Фаянс (8) пришел, в несколько иной форме, к предположению о неполной диссоциации в результате рефрактометрических измерений. Еще раньше Нернст высказал такое же предположение на основании термохимических измерений. Сюда же относятся также и опубликованные недавно Гальбаном (10) работы о спектрах поглощения растворов.

Я хотел бы выделить из этого обширного теоретического и экспериментального материала две области, разработка которых падает на недавнее время: термохимию растворов электролитов, где дело идет главным образом о вычислении и измерении интегральных теплот разбавления, более или менее слабых растворов электролитов, о чем я буду говорить в первой части моего реферата.

Во второй части я хотел бы остановиться на некоторых оптических исследованиях, прежде всего Фаянса и его сотрудников (11), в которых на основании зависимости молекулярной рефракции в крепких растворах от концентрации делаются некоторые заключения об их природе.

1. Термохимические исследования.

Что касается термохимических измерений, то при интегральных теплотах разбавления дело идет о таких тепловых эффектах, которые имеют место при разбавлении до бесконечности содержащего 1 моль соли раствора определенной исходной концентрации m . По Вант-Гоффу вообще не должно выделяться никакой теплоты разбавления. Аррениус сводит всю теплоту разбавления на теплоту диссоциации, существовавшей при начальных концентрациях недиссоциированной части. По теории Дебая-Гюккеля весь измеряемый в некотором вполне диссоциированном электролите эффект обуславливается межуионными силами. Общие теоретические основания такого представления уже достаточно выяснены в обоих предыдущих докладах. Я хочу в последующем поэтому обратить внимание только

на важнейшие следствия по отношению к теплотам разбавления.

Яснее всего положение вещей в очень разведенных растворах, например, для 1,1 валентных солей ниже 1/100 молярного. Этот интервал концентрации называется предельной областью. Для водных растворов можно здесь получить результат (12), который кажется вначале странным, что вопреки или именно вследствие сил притяжения между ионами, удаляющимися друг от друга при процессе разбавления, в целом выделяется положительная теплота разбавления. Это можно объяснить наглядно следующим образом: для увеличения объема только ионной системы, исходя из некоторой определенной концентрации до бесконечного разведения, конечно, тратится энергия расширения, что имеет следствием охлаждение системы. Но одновременно в окружающей ионы дипольной среде развивается тепло, так как при процессе разбавления прибавление к раствору молекул воды приводит к увеличению гидратных оболочек отдельных ионов, т. е. к более сильной гидратации. И так как при этом отдаваемое молекулами воды количество тепла, можно сказать почти случайно, при комнатной температуре больше, чем отрицательная энергия расширения, то в целом получается положительная теплота разбавления.

Подтверждение качественного требования положительного знака теплот разведения для очень разведенных растворов таких электролитов, которые уже при не очень высоких концентрациях дают отрицательные теплоты разведения, не было получено в работе Нернста и Ортмана (13) из-за недостаточной точности измерений. В более поздней работе (14) это подтверждение было получено как этими авторами, так и в одновременно произведенных, моих вместе с Месснером, исследованиях. Нернст и Ортманн (16) дают для точности, достигнутой с их усовершенствованным калориметром в круглых числах 1/200 000 градуса.

Для количественной проверки простой теоретической формулы, так называемого предельного закона, в котором не учитываются радиусы ионов, необходимо возможно точно

определить еще меньшие теплоты разведения, иногда достигающие 3—5 миллионов градуса. В работе, произведенной вместе с Ляйтоном (17), оказалось возможным повысить точность построенного вместе с Месснером дифференциального калориметра с первоначальных 1—2 миллионов градуса до 0,5 миллионной. Этот калориметр (18) изображен схематически на рис. 9. Двухлитровый дюаровский сосуд

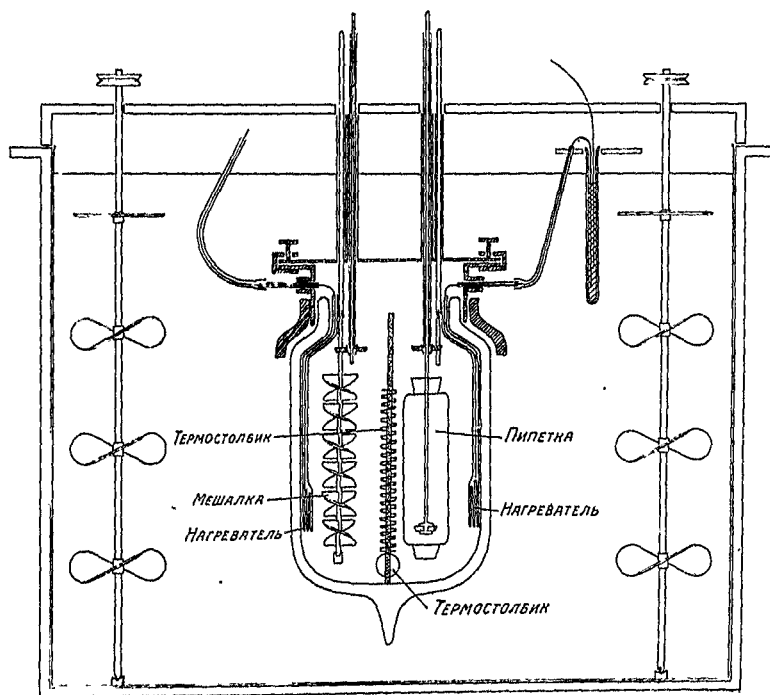


Рис. 9.

делится на две половины вклеенной замазкой термобатарей, смонтированной на эбоните и состоящей из 1 000 последовательно соединенных элементов железо-константан. Посредством зеркального гальванометра можно измерить разность температур между обеими половинами калориметра до одной миллионной градуса. На каждой стороне находятся металлические пипетки, вполне погруженные в содержимое калориметра, в которых уже имеется разбавляемый раствор.

Смешение наступает при одновременном открывании верхней и нижней пробок, так как в этом случае вода, служащая для разбавления и размешиваемая мешалкой в каждой половине калориметра, может протекать и через открытую пипетку.

Экспериментальные трудности состоят собственно в том, чтобы суметь, исключая ряд источников ошибок, упоминаемую термометрическую чувствительность, способную даже к дальнейшему повышению, довести до столь же высокой калориметрической чувствительности. Внешние источники ошибок, которые могли бы происходить от среды, окружающей калориметр, были исключены тем, что водяная баня, вполне окружавшая калориметр, поддерживалась всегда с точностью до $1/1000$ градуса на той же температуре, что и внутренность калориметра. Внутри самого калориметра могли бы существовать источники тепла. Например температура калориметрической жидкости чрезвычайно медленно повышается благодаря энергии трения, естественно сведенного до наименьшей величины; благодаря инерции температура раствора в пипетке, несмотря на хорошую теплопроводность через металлические стенки, всегда отстает от содержимого калориметра. Только благодаря этому получался односторонний „нулевой эффект“, равный 6 миллионным градуса. Этот „нулевой эффект“ можно обойти, вызывая его одновременно и в одинаковой степени в обеих половинах калориметра, причем на одной стороне смешивали раствор с водой, а на другой — совершенно симметрично воду с водой. Для контроля того, действительно ли „нулевой эффект“ симметричен и совершенно уничтожается, много раз ставились слепые опыты, при которых с обеих сторон смешивались вода с водой или раствор с одинаковым раствором. Остающаяся ошибка в среднем не превышает 0,5 миллионной градуса. Положение гальванометра отмечалось за 3 секунды до и после смещения и графически экстраполировалось на момент смещения.

Измерения малых теплот разведения производились точно таким же образом. Оказалось, что теплоту разведения LiBr , достигающую 2,5 миллионных градусов, можно определить

при отдельных опытах с точностью до 0,5 миллионной градуса и перечислить в калории при помощи соответствующей электрической поверки через джоулевское тепло.

Из большого числа опытных данных желательно было бы выбрать только некоторые результаты (19), которые стоят

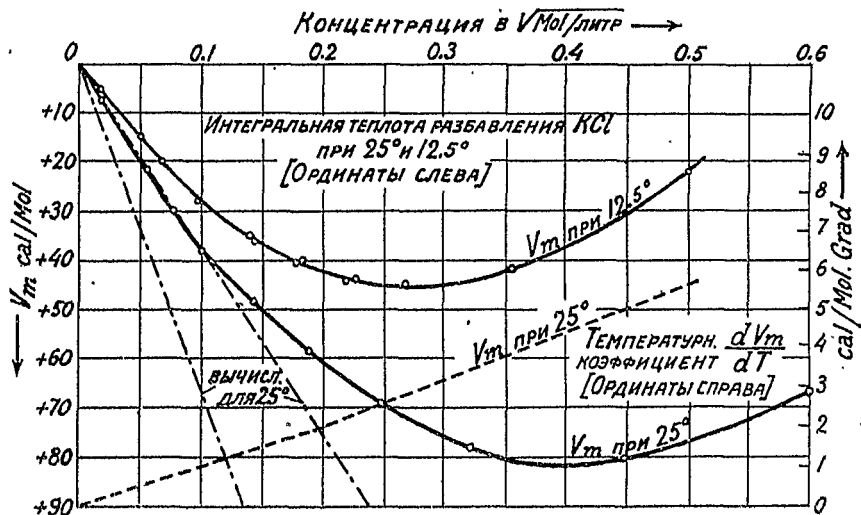


Рис. 10.

в тесной связи с теоретическими требованиями, предъявляемыми к предельному закону.

1. Прежде всего теоретическая формула (13, 15, 18, 22)

$$V_m = \frac{0,239}{10^7} \left(\frac{\sum v_i Z_i^2}{2} \right)^{3/2} \sqrt{m} \frac{NE^2}{D} \sqrt{\frac{8\pi E^2 N}{DkT \cdot 1000} \left(1 + \frac{dD}{dT} \right)} \frac{\text{калорий}}{\text{моль соли}}$$

показывает, что в очень разведенных растворах обусловленная междуионными силами теплота разведения должна расти пропорционально корню квадратному из начальной концентрации. Теоретическое выражение для интегральной теплоты разбавления должно таким образом иметь форму $V_m = \text{константа} \sqrt{m}$. Это требование результатами измерений для KCl (17), представленными графически на рис. 10,

подтверждается в пределах достигнутой точности приблизительно в 5%, почти до концентраций $m/100$: значение V_m при $\sqrt{m}$ в качестве абсцисс имеют как при 12,5°, так и при 25° в начале прямолинейный ход.

2. Теория требует, чтобы теплоты разбавления равновалентных, например 1,1-валентных, солей совпадали в $\sqrt{m}$ -

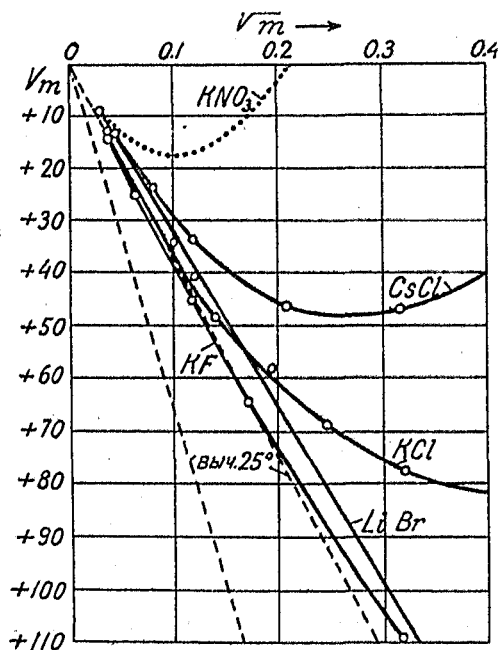


Рис. 11.

области при одинаковых начальных концентрациях. Это требование, как видно из рис. 11, для некоторых солей, как например KF , KCl , $CsCl$, $LiBr$ и т. д., приблизительно выполняется в пределах достигнутой до сих пор точности. Конечно, KNO_3 уже в $1/100 m$ растворе показывает явное отклонение от остальных. Все же при малых концентрациях кривая для него так сильно приближается к остальным, что можно предположить, что при еще больших разведе-

ниях он также достигает $\sqrt{m}$ -области и не отличается более от остальных солей той же валентности. У $CsCl$ и KCl также происходит приближение, например к KF , и притом даже при более высоких концентрациях. Также и для многовалентных солей ряды отдельных измерений приблизительно согласуются, например для 1,2-валентного Na_2SO_4 и 2,1-валентного $Ca(NO_3)_2$ (15). Отклонение от этого теоретического требования, например у 2,2-валентных солей, нужно, вероятно, так же, как и у KNO_3 , объяснять тем, что здесь область $\sqrt{m}$ еще не достигнута. Более точная эксперименталь-

ная проверка равенства теплот разбавления равновалентных солей в предельной области ведется в настоящее время.

3. Теплоты разбавления растворов солей равной молярности, но различных типов валентности, должны в $\sqrt{m}$ -области отличаться на совершенно определенный, теоретически вычисляемый множитель. Это обнаруживается действительно, если мы, например, сравним 1,1-валентную группу (KCl, KF) с 2,1- и 1,2-валентной $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{Na}_2\text{SO}_4]$. Теоретическое отношение должно равняться 5,2, экспериментальное — приблизительно, согласуется — 4,3. Существующее расхождение между теорией и опытом нужно опять отнести за счет того, что для многовалентных солей $\sqrt{m}$ -область еще не достигнута.

4. Наконец, что касается абсолютного значения постоянной K в теоретическом выражении $V_m = K\sqrt{m}$, то оно сильно зависит от входящего в полную теоретическую формулу температурного коэффициента диэлектрической постоянной среды. Учитываемый в первом приближении температурный коэффициент диэлектрической постоянной воды известен, к сожалению, только с точностью до $\pm 8\%$; отсюда для теоретического значения теплоты разбавления, а также и для постоянной K получаются колебания $\pm 30\%$. Например теоретически ожидаемые теплоты разбавления при 25° заключаются между $374 \sqrt{m}$ и $651 \sqrt{m}$ (пунктирные линии на рис. 12 дают границы теоретического интервала). Так как определенное экспериментально соответствующее значение для KCl дает $376 \sqrt{m}$, то можно только сказать, что измеренное значение не лежит вне границ теоретической неопределенности.

Таким образом для больших разведений экспериментальная проверка вычисленных по Дебая и Гюккелю теплот разбавления приводит во многих отношениях к полному согласию с теорией. В других отношениях эти измерения, ввиду теоретических и экспериментальных неясностей, нельзя считать противоречащими теории.

Менее ясно положение вещей при несколько более высоких концентрациях. Здесь в теоретических формулах уже

учитывается то минимальное расстояние, до которого могут приблизиться два противоположно заряженные иона. Гронвалл, Ля Мер и Сэнвед (20) могли недавно показать, что в области более простых явлений понижения точки замерзания теоретические данные, вычисленные при надлежаще подобранных диаметрах ионов, хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Из тех же оснований можно, учитывая размеры ионов, получить вывод, что также и интегральные теплоты разбавления при более высоких концентрациях не должны уже более возрастать просто пропорционально корню квадратному из начальной концентрации. С какой концентрации прекращается простая пропорциональность $\sqrt{m}$ и как сильны отклонения от нее, зависит совершенно индивидуально от среднего диаметра данного иона. Все же благодаря этому получились бы меньшие теплоты разбавления, сравнительно с простым законом $\sqrt{m}$, но никоим образом не отрицательные. Для объяснения наблюдаемых в действительности отрицательных теплот нужно поэтому привлечь еще другие возможности объяснения. Так как упоминавшиеся диаметры относятся к гидратированным ионам, и гидратная оболочка должна в какой-нибудь степени подвергнуться температурным влияниям, то возможно, что теория должна учесть температурный коэффициент для среднего диаметра (21). Таким образом можно, как показал Бьеррум (22)¹⁾, легко формально выяснить существование отрицательных теплот разбавления. Наперед ясно, что едва ли допустимо вести при более высоких концентрациях расчеты просто с диэлектрической постоянной воды и ее температурным коэффициентом. Благодаря этому также могли появиться добавочные члены, которые можно было бы привлечь к выяснению качественных и количественных отклонений экспериментальных теплот разбавления от вычисленных по простым теоретическим формулам (16, 22). Важное дополнительное предположение, для выяснения отрицательных теплот разбавления, введено Нернстом (23)¹⁾. Нернст предположил, что в теплоте разбавления становится замет-

¹⁾ См. также статью Семенченко „Критика электростатической теории растворов“, УФН. Т. VIII, вып. 5 (1928).

ным, кроме действия междионных сил, также теплота диссоциации недиссоциированной части. Он получил, например, для KCl при 18° до 2%, для KNO₃ до 5% недиссоциированной соли в 0,1-нормальном растворе.

Эти числа приближаются по величине к даваемым Бьеррумом (24) степеням ассоциации. Нернст показывает, что между этими степенями ассоциации, вычисленными на основании теплот разбавления и некоторыми особенностями в данных по электропроводности и осмотическим явлениям, можно найти известное согласование.

Можно сказать, что имеется возможность качественно понять ход теплот разбавления при более высоких концентрациях из предположения о наложении теплот диссоциации; при количественной проверке Нернст исходит из некоторых приближенных представлений. Так как кроме того чисто междионный эффект при этих концентрациях уже нельзя точно вычислить теоретически, он предполагает, во-первых, опираясь на измерения в LiCl пропорциональность $\sqrt{m}$ в смысле предельного закона до относительно высоких концентраций. По поводу этого можно сказать, что нельзя ожидать чего-нибудь подобного уже благодаря влиянию конечных размеров ионов. Во-вторых, при вычислении содержащейся в теплоте разбавления теплоты диссоциации, зависимость которой от концентрации дается по закону действия масс $Q(1-\alpha) = Kmf^2\alpha^2$, коэффициент активности f предполагается независимым от концентрации.

Хотя предположения Нернста не могут считаться доказанными количественно, но различные, также и оптические, данные говорят за то, что строго проведенное соединение классической аррениусовской теории с расширенной теорией Дебая-Гюккеля выходит из первоначальной теоретической стадии.

2. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Теория растворов электролитов с самого начала опиралась не только на термодинамические и электрические, но также и на оптические критерии. Хорошо известны те изменения цветов, которые испытывают при известных условиях

многие индикаторы, например лакмус, фенолфталеин. Такие видимые простым глазом оптические изменения во многих случаях сводятся к тому, что уже при простом разведении недиссоциированные молекулы распадаются на свободные ионы. Оказывается при этом, что сильные электролиты испытывают при разведении только ничтожное изменение цвета, т. е. своего абсорбционного спектра (27). С неособенно точными методами эти ничтожные изменения можно даже проглядеть совершенно. Как известно, Бьеррум, под впечатлением этих фактов, пришел к убеждению, что группа сильных электролитов практически диссоциирована нацело, и наблюдаемые отклонения при исследовании осмотических явлений и электропроводности от данных, вычисленных по законам идеальных растворов, можно свести исключительно на действия междионных сил. Вместе с упоминавшимися уже раньше возражениями против этой крайней теории, важным аргументом также является факт, что можно при помощи наиболее чувствительных методов доказать иногда некоторую зависимость оптических свойств растворов от концентрации. Сюда относятся прежде всего абсорбционные измерения Гальбана и Эйзенбранда (11, 28) и рефрактометрические исследования Фаянса, Конера и Геффкена (29). Конечно, нельзя с самого начала умолчать о том, что при этом дело идет об относительно высоких концентрациях выше 1 нормальной, при которых упоминавшиеся в первой части моего реферата термодимические данные теоретически уже необъяснимы. При исследованиях Гальбана важный критерий существования недиссоциированной части состоял в следующем: положим, что как недиссоциированные молекулы растворенного электролита, так и свободные ионы обладают некоторыми свойственными им абсорбционными спектрами и что кривые коэффициентов затухания обоих крайних спектров пересекаются при какой-нибудь длине волны. Если при дальнейших разведениях все большее и большее количество молекул диссоциирует на ионы, то и абсорбционный спектр исследуемого раствора, отнесенный к молю, будет переходить из спектра молекул в спектр, соответствующий ионам. Суммарный коэффициент затухания

будет таким образом непрерывно изменяться при всех длинах волн с одним только исключением: там, где пересеклись бы оба чистых спектра при разбавлении, не будет наблюдаться никакого изменения молярного коэффициента затухания. Поэтому появление таких точных многократных точек пересечения в течение разбавления можно рассматривать, наоборот, как сильное подтверждение дискретных молекулярных превращений. Гальбан и Эйзенбранд полагают, что из их очень точных измерений многих сильных электроли-

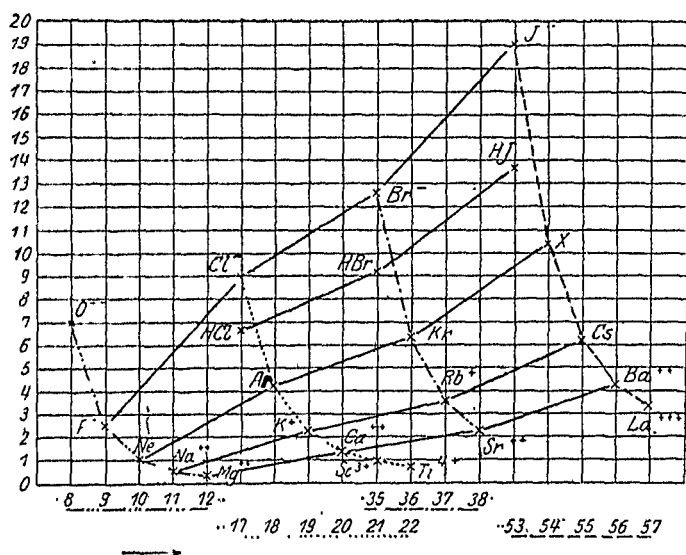


Рис. 12.

тов можно, по крайней мере при средних концентрациях, заключить с известным приближением о существовании таких точек пересечения. Но имеющегося в этом направлении материала еще недостаточно для окончательного решения вопроса в смысле несуществования недиссоциированных молекул в сильных электролитах.

Дальнейшее оптическое подтверждение предположения о существовании недиссоциированной части Фаянс видит в результатах произведенных им с Конером и Геффке-ном рефрактометрических измерений (29). Хотя эти измерения стоят в тесной связи с представлениями о деформации

атомов и ионов, но позвольте сразу указать, что излагаемые результаты могут быть в значительной степени выведены независимо от этой теоретической точки зрения и получаются большей частью просто на основании оптической аналогии между растворами солей и кислот.

Для более ясного понимания я сначала вкратце расскажу некоторые основы представлений Фаянса о деформации¹⁾.

Для этой цели мы будем исходить от значений молярной рефракции, отнесенных к отдельным ионам, как они графически представлены на рис. 12. Эти значения молекулярной рефракции L свободных газовых ионов, полученные Фаянсом и Иоссом (30), дают меру

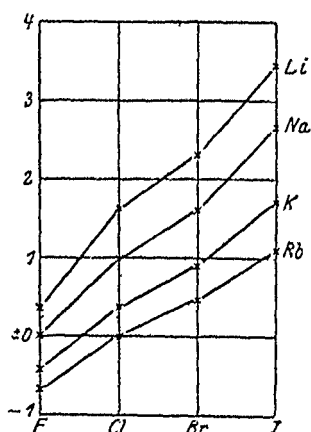


Рис. 12.

подвижности их электронных оболочек в электромагнитном поле; чем больше L , тем сильнее смещается эта оболочка. Сравнивая, например, иод с хлором, мы видим, что молярная рефракция тем больше, чем больше диаметр иона, следовательно, чем свободнее связаны внешние электроны.

Фаянс исходит из представления, что электронная оболочка анионов связывается приближающимся положительным катионом еще прочнее, и таким образом выясняет, почему мо-

лярная рефракция аниона, например Cl, становится меньше при переходе к HCl. При этом ясно, что уменьшение рефракции тем больше, чем свободнее были связаны электроны, чем больше была первоначальная рефракция самого аниона. Например рефракция большого свободного иона иода уменьшается при образовании иодистого водорода действием сильно деформирующего и связывающего Н-ядра гораздо сильнее, чем рефракция меньшего иона хлора при переходе к фтористому водороду. Кроме того упрочнение аниона тем больше, чем сильнее электрическое поле активного катиона, т. е. чем больше его положительный заряд и меньше его радиус.

¹⁾ Ср. статью К. Фаянса, Успехи Физич. Наук. т. V.

В последнем случае катион может ближе подойти к деформируемому аниону. Можно и для этого случая привести экспериментальные примеры.

В противоположность этому уменьшению рефракции при деформации аниона электронная оболочка катиона будет испытывать под влиянием приближающегося отрицательного аниона отталкивание, ослабление; молярная рефракция катиона будет при этом несколько увеличиваться, хотя в общем менее сильно. Естественно этот эффект снова тем значительнее, чем меньше в этом случае активный анион и чем больше пассивный катион.

Изображенные на рис. 13 полные изменения молярной рефракции при переходе от свободных газообразных ионов к твердому кристаллу показывают нам, что в действительности оба эффекта, более сильный отрицательный и положительный, обычно более слабый, налагаются: при больших ионах (иод) происходит благодаря упрочнению сильное уменьшение рефракции, которое тем сильнее, чем меньше катион. Напротив, в больших катионах (Rb) под влиянием маленьких анионов (F) становится заметным в конце концов противоположный положительный эффект, вследствие расслабления электронов катиона, — так, например, у KF и RbF в целом выступает ясный положительный эффект.

Вернемся снова к обсуждению зависимости молярной рефракции от концентрации в водных растворах кислот. Здесь мы наперед знаем, что, например, HClO_4 в очень разведенном состоянии (молярная рефракция $R=12,65$) вполне диссоциирована; в 100%-ном растворе, т. е. в чистом виде ($R=13,20$), наоборот, большей частью недиссоциирована. Так как само ядро не имеет никаких электронов и следовательно никакой молярной рефракции, то данный в таблице 1 (столбец 5) эффект, соответствующий увеличению молярной рефракции хлорной кислоты на 0,6 единиц при переходе от бесконечного разведения к безводной кислоте, не может основываться только на одном явно отрицательном частичном эффекте упрочения аниона водородным ядром. Скорее для водных растворов необходимо учесть еще, что каждый ион, прежде

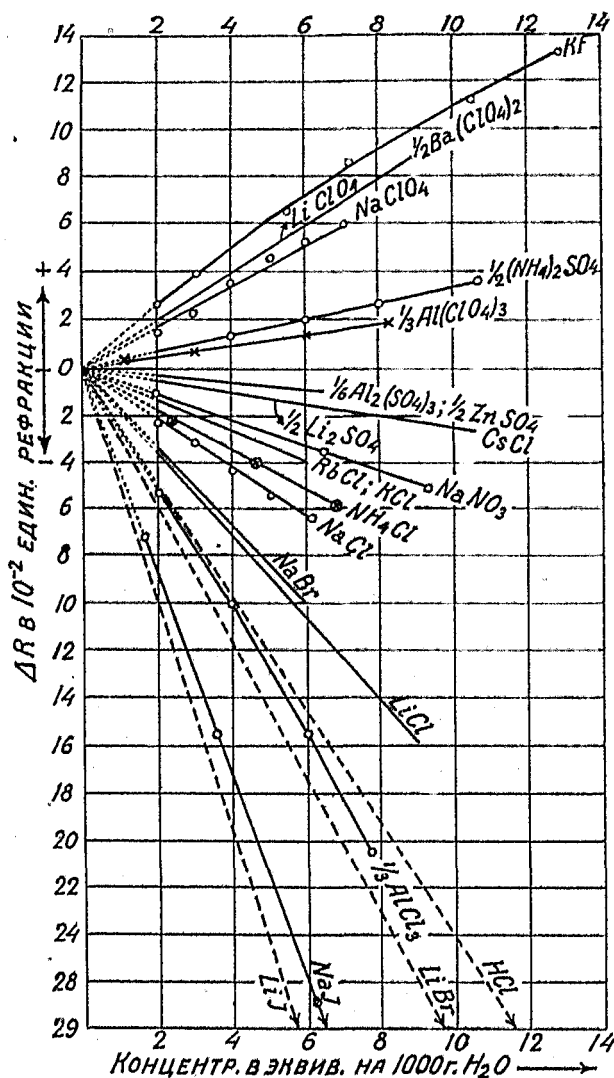


Рис. 14.

всего самый маленький свободный водородный ион, производит на окружающую воду упрочняющее, таким образом уменьшающее рефракцию, действие. Свободному гидратированному Н-иону соответствует отрицательная рефракция — 0,6 единиц (столбец 2). Если Н-ядро, хотя бы частью, освобождается от своей водной оболочки, связываясь с анионом

в нейтральную молекулу, то благодаря этому наступает положительное изменение общей рефракции на упоминавшиеся 0,6 единиц, и это прибавляется к рассмотренному уменьшению рефракции аниона вследствие его упрочнения. Смотри по тому, будет ли последний, соответствующий упрочнению аниона, отрицательный эффект численно больше или меньше, чем положительный эффект 0,6 единиц при дегидратации Н-ядра, полное изменение будет еще положительным или уже отрицательным. По 5-му столбцу таблицы I видно, что полное изменение рефракции в водных растворах сильно отрицательно при увеличивающейся концентрации, особенно для больших, легко деформируемых галогидных ионов. Но у хлорной кислоты, обладающей очень мало деформируемым анионом, практически проявляется только положительный эффект со стороны освобождаемой Н-ионом воды.

Исследования Фаянса, Конера и Геффкена, пользовавшихся точными методами измерения, показывают, что также и в концентрированных растворах солей наблюдаются небольшие, но ясные изменения молярной рефракции, как это, например, явствует из рис. 14.

Экспериментально были определены показатели преломления и плотности растворов выше 2-нормального. Вычисленные отсюда молярные рефракции растворенных солей, после вычитания рефракции воды, включавшие таким образом эффект гидратации, экстраполировались до бесконечного разведения. Полученные таким образом значения оказались до единиц второго десятичного знака состоящими вполне аддитивно из отдельных значений для свободных растворенных ионов. На рис. 14 нанесены изменения молярной рефракции растворенных солей при увеличивающихся концентрациях относительно значений отдельных к бесконечному разведению, в сотых долях. Видно, что, например, для KF молярная рефракция растет на 0,13 единиц, напротив для NaI убывает более, чем на 0,3 единицы, если от бесконечного разведения перейти к концентрации при насыщении.

Сравним этот эффект в растворах солей сначала с уже упоминавшимся эффектом у кислот и затем с тем, который

ТАБЛИЦА I.

Зависимость молярной рефракции растворов кислот и солей от концентрации.

	H^+	R_X^-	$(R_{H^+} + R_{X^-})$ вполне диссоциировано
HJ	-0,6	+ 19,24	+ 18,64
HBr	-0,6	+ 12,67	12,07
HCl	-0,6	+ 9,07	8,47
H	-0,6	+ 14,36	13,76
HNO ₃	-0,6	+ 11,01	10,41
1/2 H ₂ SO ₄	-0,6	+ 7,42	6,82
HClO ₄	-0,6	+ 13,25	12,65

	$[HX - (H^+ + X^-)_\infty]$ недиссоц.	R_{HX} недиссоц.	$[NaX_m - (Na^+ + X^-)_\infty]$
HJ	-4,60	+ 13,74	-0,225
HBr	-2,93	9,14	-0,085
HCl	-1,80	6,67	-0,053
H	-0,74	13,02	-0,05
HNO ₃	-0,40	10,05	-0,027
1/2 H ₂ SO ₄	-0,07	6,75	0,000
HClO ₄	+0,60	13,20	+0,042

происходит при образовании кристаллов из свободных ионов. Для этой цели обратим прежде всего внимание на 5-й и 7-й столбец таблицы I. В 5-м столбце даны изменения рефракции кислот при переходе от бесконечного разведения к 100 %-ной кислоте; в 7-м столбце стоят вполне соответствующие первым значения изменений для Na-солей от бесконечного разведения до 5-нормального раствора. Из этих двух рядов чисел явствует, что между обоими этими изменениями рефракции имеется поразительное подобие по знаку и относительным изменениям их величины. Так как для кислот причина изменения явно связана с образованием недиссоциированных молекул, Фаянс выводит отсюда заключение, что также и меньшие по величине разности у Na-солей и естественно у всех других электролитов можно свести

на частичную ассоциацию в недиссоциированные молекулы. Отсюда ясно, что это чистое заключение по аналогии без учета связанных с этим представлений о деформации.

В том же направлении дает указание и сравнение эффекта в растворах солей рис. 14 с эффектом при образовании кристаллов (рис. 13). Видно, что, например, NaJ и LiJ показывают в обоих случаях сильное отрицательное изменение (т. е. уменьшение) рефракции, которое происходит главным образом от сильного пассивного упрочнения большого J-иона маленькими K и Li-ионами. С другой стороны, у KF в обоих случаях наблюдается положительный эффект.

Эти изменения рефракции при образовании твердого кристалла и при естественно гидратированных молекулах показывают одинаковую постепенность; особенно проявляется сходство в других свойствах, например в отношении энергии решетки и энергии ионизации молекул в парообразном состоянии. Также и из сравнений подобного рода Фаянс вывел заключение, что оптические эффекты в растворе обуславливаются существованием таких комбинаций противоположно заряженных ионов, которые связаны друг с другом непосредственно, без промежуточной прослойки воды, и которые мы называем обычно недиссоциированной частью.

Было бы возможно еще одно возражение, — именно, что изменение рефракции в растворах солей может вызываться действующими между ионами через воду междуионными силами. Хотя такую возможность объяснения нельзя исключить вполне убедительным способом, однако Фаянс приводит ряд возражений, на основании которых он рассматривает это объяснение, как мало вероятное. Одно из этих возражений клонится к тому, что вызываемые в растворе такими ионными силами оптические эффекты должны быть еще меньше, чем данные наблюдения. Вообразим с этой целью ионы в 5-нормальном растворе NaJ в первом приближении распределенными, как в кристаллической решетке, тогда среднее расстояние между решетками равно $5,5 \text{ \AA}$, таким образом 1,7 больше, чем в твердом NaJ кристалла ($3,2 \text{ \AA}$). Так как по экспериментальным данным уменьшение рефракции аниона, здесь J-иона, происходит обратно про-

порционально 4-й степени расстояния (31), то уменьшение рефракции было бы при 1,7-кратном расстоянии в вакууме в 8,3 меньше, чем в кристалле, таким образом $2,67:8,3 = 0,32$ (2,67 взято из рис. 13).

Это значение, вычисленное таким образом, должно по другим основаниям быть уменьшенным еще больше, потому что в растворе силы притяжения сильно уменьшаются находящимися между ионами молекулами воды, в то время как в кристалле, естественно, ничего подобного не происходит. При этом, конечно, едва ли можно вести здесь расчеты с диэлектрической постоянной чистой воды. Но если мы будем даже вычислять с оцененным слишком низко значением D-5 вместо 8°, причем ясно, что вычисленное точно значение уменьшения рефракции должно быть гораздо меньше, то получается падение приблизительно на — 0,06 единиц. Это значение сравнительно с наблюдаемым 0,27 (из рис. 14) слишком мало.

Если бы мы хотели оценить также оптический эффект в ассоциации самой гидратационной оболочки при процессе, который связан с дегидратацией ионов, прежде всего Na-иона, то это могло бы изменить численно малой, но положительной долей значение — 0,06 только еще больше в положительную сторону, и таким образом еще больше удалить от измеренного значения — 0,27. И Фаянс приходит таким образом к заключению, что эффект в растворах не может вызываться междуионными силами, которые действуют через воду. Как вероятное объяснение остается поэтому только предположение, что в концентрированных растворах существует в заметных количествах недиссоциированная часть, в которой между ионами не имеется больше уже никаких водных молекул. Более точно о природе этих молекул с этой точки зрения, конечно, сказать ничего нельзя.

Соединяя вместе результаты термохимических и оптических исследований, мы приходим к следующим выводам: в очень разведенных растворах измерения теплот разбавления говорят, в главных чертах, за правильность теории Дебая-Гюккеля, в других отношениях пока, по крайней мере, нельзя вычислить более точных теоретических данных, они

не говорят ни в коем случае против. При больших концентрациях наступают отклонения от простого $\sqrt{m}$ закона, не являющиеся неожиданными. Предположение о существовании в растворах сильных электролитов в значительных количествах недиссоциированных молекул нельзя до сих пор строго доказать ни при помощи термодинамических, ни при помощи оптических критериев. Но кажется, что ряд фактов говорит в пользу этой неполной диссоциации и таким образом создает уже долгое время разыскиваемый и требуемый по термодинамическим основаниям мост между сильными и слабыми электролитами.

ЛИТЕРАТУРА.

1. ZS. f. phys. Chem. *1*, 631, 1887.
2. ZS. f. phys. Chem. *1*, 481, 1887.
3. Proc. 7. Int. Congr. Appl. Chem. Sect. X, London 1909. ZS. f. Elektrochem. *18*, 470, 1912.
4. ZS. f. phys. Chem. *61*, 129, 1907; Journ. Am. Chem. Soc. *34*, 1631, 1912.
5. Phil Mag. *14*, 1, 1907.
6. Phys. ZS. *24*, 185, 1923; *25*, 97, 1921.
7. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. *7*, 9. Heft, 1926.
8. Trans. Farad. Soc. *23*, 357, 1927.
9. ZS. f. Elektrochem. *33*, 48, 1927.
10. Литературу см. ZS. f. Elektrochem. *34*, 489, 1928.
11. Литературу см. ZS. f. Elektrochem. *34*, 502, 1928.
12. N. Bjerrum, ZS. f. phys. Chem. *119*, 147, 1926; E. Lange, ZS. f. Elektrochem. *33*, 431, 1927. Там же дальнейшая литература.
13. Ber. Berl. Akad. S. 51, 1926.
14. Ber. Berl. Akad. S. 136, 1927.
15. Naturwiss. *15*, 521, 1927.
16. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. *6*, 183, 1927.
17. ZS. f. Elektrochem. *34*, 566, 1928.
18. Дальнейшие частности: ZS. f. Elektrochem. *33*, 431, 1927; *34*, 566, 1928. Fortschr. d. Chem., Phys., phys. Chem. *19*, Heft 6. Berlin. 1928.
19. См. также прим. 15, 17, 18; также работы Нернста и его со-трудников, напр., 9, 14, 16.
20. Phys. ZS. *29*, 358, 1928.
21. Ph. Gross и O. Halpern, Phys. ZS. *26*, 403, 1925.
22. Trans. Farad. Soc. *23*, 445, 1927.
23. См. 9.
24. См. 7.
25. См. также 17, 18.
26. ZS. f. phys. Chem. *135*, 237, 1928.
27. N. Bjerrum, D. Kyl. Danske Vidensk. Selsk. Skrift. (7). *41* 1906.
28. ZS. f. phys. Chem. *132*, 401, 433, 1928.
29. Trans. Farad. Soc. *23*, 357, 1927. Сводка и подробные литератур-ные данные в ZS. f. Elektrochem. *34*, 502, 1928.
30. ZS. f. Phys., *23*, 1, 1924.
31. K. Fajans, ZS. f. phys. Chem. *130*, 724, 1927.