

Новые исследования об аномалиях сильных элементов.

L. Ebert. Neuere Forschungen über die Anomalien starker Elektrolyte. Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 18, 134 — 196 (1921).

Вскоре после введения в науку теории электролитической диссоциации обнаружилось, что целый ряд явлений лишь с трудом укладывается в рамки первоначальной теории. Такого рода явления — аномалии — оказываются особенно ясно выраженными именно у сильных электролитов, т.е. у тех тел, у которых по преимуществу проявляются характерные свойства класса электролитов.

Следующие аномалии суть важнейшие:

Применяя закон действия масс к реакции диссоциации электролита, мы получаем

$$\frac{c' c''}{c_0} = K \quad (1)$$

(c', c'' — концентрации ионов, c_0 — нейтральных молекул, K — постоянная). Если в растворе имеется только один электролит, то (1) переходит в

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c = K \quad (2)$$

где α — степень диссоциации электролита, а c — его концентрация. Если в (2) вместо α

вставить величину $\frac{\mu_r}{\mu_{\infty}}$ (μ_r — молярная электропроводность при разведении v литров

на один моль), равную α по теории Arrhenius'a, то получаются действительно постоянные величины для ряда слабых кислот и оснований: для сильных электролитов же оказывается, что если в некоторых случаях величина K и остается постоянной в очень узком интервале концентраций, то при рассмотрении более широких интервалов, вообще говоря, наблюдается возрастание K при увеличении концентрации c . Иначе говоря, чтобы K оставалось постоянным, нужно в (1) подставить вместо c' и c'' не величину $\alpha \frac{\mu_r}{\mu_{\infty}}$, а другую, которая медленнее растет с концентрацией. Weg-

scheider⁴⁾, изучивший ряд электролитов различной силы, нашел, что непостоянство величины K зависит от величины общей концентрации ионов в растворе: коль скоро последняя превышает предел 0,03 моля на литр, величина K начинает расти.

Если к трудно растворимому электролиту прибавлять другой электролит с общим ионом c'' , то согласно с (1) мы имеем:

$$c' c'' = c_0 K \quad (3)$$

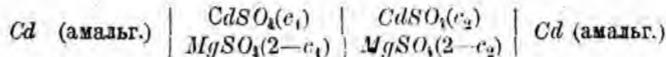
При увеличении c'' „произведение растворимости“ $c' c''$ и конц. недиссоциированных молекул c_0 должны оставаться постоянными. Опыт показывает однако, что фактически величина $c' c''$ при увеличении общей концентрации ионов медленно растет, в то время как c_0 падает. В результате, как и в первом случае, K растет. Еще более резкие аномалии наблюдаются при прибавлении ионов высшей валентности. — Электродвижущая сила E концентрационной цепи, в которой разность потенциалов между двумя растворами каким-нибудь способом сведена к нулю, по Nernst'у должна быть равна

$$E = K \ln \frac{c'_1}{c'_2} \quad (4)$$

⁴⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 69, 603 (1909).

где K постоянная, а c'_1 и c'_2 суть концентрации соотв. иона. Однако, вычисляя c'_1 и c'_2 по электропроводности раствора и подставляя полученные значения в (4), мы получаем, как показал в особенности Веггит¹⁾, величину, превышающую измеренную э. д. с. E ; чтобы равенство (4) имело место, нужно, как и в случае ур. (1), вместо c' подставлять в (4) не $c \cdot \frac{\mu_0}{\mu_\infty}$, а другую величину, которая тем меньше $c \cdot \frac{\mu_0}{\mu_\infty}$, чем больше конц. иона. Эта величина носит название „активности иона“, она может быть вычислена, исходя из найденных на опыте значений E .

Замечательные результаты дали цепи следующего типа, исследованные Вгбстедом²⁾:



Величина c_1 колебалась в пределах $1/10 - 1/20$, величина c_2 в пределах $1/20 - 1/610$. Э. д. с. таких цепей, в которых растворителем служит концентрированный раствор ионов, оказалось равной $K \ln \frac{c'_1}{c'_2}$, иначе говоря, активность ионов Cd в этом случае была пропорциональна брутто концентрации соли кадмия, независимо от величины отношения $\frac{\mu_0}{\mu_\infty}$.

Опыт показал, что есть еще и другие величины, характеризующие свойства сильных электролитов, которые в известных пределах пропорциональны общей концентрации электролита. Свойства эти называют свойствами первого рода; сюда относятся: окраска, преломляющая способность, теплота нейтрализации и в ряде случаев каталитический эффект, производимый электролитом.

Можно попытаться объяснить наблюдающиеся у сильных электролитов отклонения от газовых законов и существование свойств первого рода, вводя в классическую теорию всякие дополнительные предположения и ограничения (Дрискет³⁾ и др.); ряд исследователей, начиная с Веггит⁴⁾, стал однако на принципиально новую точку зрения, которую можно формулировать следующим образом: сильные электролиты в растворе диссоциированы практически сполна, так что величину α можно считать равной единице. Свойства первого рода суть те свойства, которые зависят только от концентрации ионов, они могут служить мерой этой последней. Другие же свойства — молярная электропроводность, осмотическое давление, активность ионов — определяются не только числом ионов, но и тем электрическим полем, которое существует между ионами по закону Кулона.

В то время как по первоначальной теории Arrhenius'a изменение свойств электролита с концентрацией определялось изменением величины α , по новой теории оно определяется ростом взаимодействия между электрическими зарядами ионов. Решающим здесь являются следующие факторы: 1) величина электрических зарядов, т. е. валентность ионов, 2) диэлектрическая постоянная растворителя, 3) среднее расстояние между двумя ионами, пропорциональное $\frac{1}{\sqrt{c_t}}$, где c_t — общая концентрация ионов в растворе (Totalionenkonzentration).

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **17**, 392 (1911).

²⁾ Medd. fr. K. Vetensk. Nobelinst. **5** Nr. 25, (1919); D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk; Math. - fys. Medd. III, Nr. 9, 1920.

³⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **96**, 381 (1920).

⁴⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **22**, 1265 (1909); Samml. chem. u. chem. techn. Vortrage **21**, 1. (1915); Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 321, (1918); Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **109**, 275, (1920).

В случае слабых электролитов, степень диссоциации которых меньше единицы, по новой теории также необходимо считаться с междуионными силами, коль скоро концентрация ионов превышает известную величину.

Принципы кинетической теории газов позволяют вычислить величину осмотического давления сполна диссоциированного электролита, принимая во внимание действие поля между ионами. Такого рода расчет был впервые проведен Milner'ом ¹⁾, который показал, что газовые законы не могут быть применимы к электролитам, так как распределение ионов не может быть случайным; наивероятнейшим является такое распределение при котором противоположно заряженные частицы несколько приближены, а одноименно заряженные удалены друг от друга. Исходя из таких соображений, Milner показал, что вызванное взаимным притяжением уменьшение подвижности ионов достаточно для объяснения уменьшения осмотического коэффициента, наблюдающегося при увеличении концентрации электролита. Позже J. Ch. Ghosh ²⁾, исходя из определенных представлений о потенциале электрических сил, пришел к следующей формуле для бинарного электролита, очень хорошо согласующейся с опытными данными:

$$f_o = 1 - K\sqrt[3]{c} \quad (5)$$

f_o есть осмотический коэффициент, т.е. отношение осмотического давления к концентрации, деленное на предельную величину этого отношения при бесконечном разбавлении, K — есть величина постоянная; она обратно-пропорциональна диэлектрической постоянной растворителя.

Подобным же образом рассматривает новая теория вопрос о коэффициенте электропроводности $f_{\mu} = \frac{\mu_p}{\mu_{\infty}}$.

По классической теории

$$\mu_p = \alpha(u + v)$$

где u и v суть подвижности ионов — величины постоянные, изменение μ_p определяется изменением α .

По новой теории $\alpha = 1$, а подвижности ионов уменьшаются при увеличении концентрации под действием электрического поля. P. Hertz ³⁾ первый провел соответствующий расчет количественно и пришел к формуле с двумя эмпирическими постоянными. R. Lorenz ⁴⁾ показал, что существует очень хорошее согласие между формулой Hertz'a и данными опыта. Аналогичные расчеты были произведены Milner'ом ⁵⁾ и Ghosh'em ⁶⁾.

Той простой зависимости, которая имеется по классической теории между величинами f_o и f_{μ} , в новой теории уже не существует.

Если A есть работа, которую необходимо затратить для того, чтобы удалить один вольт какого-нибудь компонента из данной системы, то величина α , определяемая ур.

$$A = RTln\alpha + \text{const.},$$

носит название активности этого компонента ⁷⁾. По классическим представлениям активность разбавленного электролита равна его концентрации; по Bjerrum'у

¹⁾ Phil. Mag. (6) 23, 551 (1912); 25, 742 (1913).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 123, 449, 627, 707, 790 (1918); Ztschr. f. phys. Chem. 98, 211 (1921).

³⁾ Ann. d. Phys. (4) 37, 1, (1912).

⁴⁾ Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 111, 55 (1920); 113, 135 (1920); 114, 209 (1920) 116, 45 (1921); 116, 161 (1921).

⁵⁾ Phil. Mag. (6) 35, 352 (1918).

⁶⁾ Loc. cit. Journ. Chem. Soc. 117, 1390 (1920).

⁷⁾ См. в особенности Lewis a. Randell Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1112 (1921).

$a = f_a c$, где f_a — „коэффициент активности“ — в разбавленном растворе есть величина меньшая единицы, зависящая от существования электрического поля; $f_a = 1$ только при бесконечном разбавлении.

Коэффициент активности может быть найден по целому ряду методов из опытных данных, а также вычислен с помощью термодинамического соотношения из коэффициента f_0 . Приблизительно имеет место след. соотношение:

$$\ln f_a = -4K\sqrt{c},$$

где K есть постоянная из (5).

Подобные же коэффициенты активности могут быть введены и для отдельных ионов. Величина их в разбавленных растворах сходно построенных сильных электролитов в первую очередь определяется общей концентрацией ионов в растворе. Введение коэффициентов f_a позволяет устранить целый ряд противоречий, которые наблюдались при применении классической теории к явлениям диссоциации электролитов при разбавлении, изменения степени диссоциации и растворимости одного электролита при прибавлении другого и т. д. Для распространения теории на более крепкие растворы нужно принять во внимание также и гидратацию ионов.

А. Фрумкин.