

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. И. Бродский (Диспронетровск)

Одним из руководящих представлений современной теории сильных электролитов является предположение о полной или почти полной их диссоциации даже в самых концентрированных растворах. Изменение (в зависимости от разбавления) коэффициентов активности, осмотических коэффициентов, эквивалентных электропроводностей, теплот разбавления и пр. теория Аррениуса объясняла ростом диссоциации. Сейчас эти изменения приписывают, прежде всего, ослаблению междупольных электрических сил по мере раздвигания ионов, содействующего разбавлению. Упомянутые силы настолько велики, что даже в области крайних разбавлений, где и старая теория Аррениуса принимала полную диссоциацию, они вносят новые факторы, непредвиденные этой теорией. Расчет этих сил был впервые сделан в достаточно точной и общей форме Дебаем и Гюккелем [1].

Обширная и разносторонняя проверка новых воззрений, предпринятая на протяжении последних десяти лет, привела к несколько неопределенным результатам. Если для очень разбавленных растворов теория Дебая и Гюккеля не вызывает сейчас серьезных сомнений, то при более высоких концентрациях, кроме электрического взаимодействия ионов, выступают новые факторы, количественно этой теорией не учитываемые. Вопрос осложняется тем, что сколько-нибудь точно в этих факторах сейчас разобраться нельзя, да и не будет возможно до тех пор, пока мы не будем иметь достаточно ясных представлений о характере взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. Это взаимодействие, которое, прежде всего, и обуславливает упомянутые осложнения, было чисто формально учтено в виде поправочных членов в уравнениях теории Дебая и Гюккеля, но никакой уверенности ни в том, что такие поправки правильны количественно, ни, особенно, в том, что они отражают физическую сущность вопроса. Если число противников новой теории с каждым днем уменьшается, то, наоборот, распро

страняется все больше и больше предположение, что некоторые расхождения между теорией и опытом при более высоких концентрациях следует приписать наложению эффекта неполной диссоциации на эффект действия электрических зарядов ионов. Безразлично, будем ли мы считать вместе с Бьеррумом ^[2], что по мере увеличения концентрации ионы все больше и больше ассоциируются в полярные комплексы, или принимать вместе с Нернстом ^[3] и Фаянсом подлинную неполную диссоциацию или, наконец, искать причину расхождений в образовании соединений с растворителем ^[4], — все равно еще не может быть речи о сколько-нибудь полной проверке электростатической теории до тех пор, пока эти факторы не будут элиминированы. Помимо этого, вопрос о полноте диссоциации сильных электролитов имеет большой принципиальный интерес и для общей теории строения материи.

К устранению указанной неясности пытались подходить с разнообразных сторон, но именно те методы, которые чаще всего применялись для проверки новой теории — измерение электропроводностей, осмотических коэффициентов, коэффициентов активности и теплот разбавления — менее всего пригодны для разрешения вопроса, так как они отражают суммарный эффект, не позволяя прямо подойти к рассмотрению его на электростатические действия и на возможное образование недиссоциированных молекул или комплексов. Большие надежды возлагались на изучение электропроводности в полях большой силы и частоты, но, повидимому, и здесь наступают обычные осложнения ^[5], не говоря об ограниченности этого метода такими концентрациями, где диссоциация со всех точек зрения заведомо почти полная.

Очевидно, что к изучению должны быть привлечены, прежде всего, те свойства, которые позволяют обнаружить не суммарный эффект, но его слагающие для ионов, растворителя и комплексов в отдельности. К ним относятся рефлексы, спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой области, инфракрасные спектры и раман-спектры. Изучение этих свойств еще не привело к вполне однозначным результатам, но дало уже большой и ценный материал, и повидимому именно по этому пути преимущественно должно развиваться изучение растворов электролитов в ближайшем будущем. Настоящая статья имеет целью изложить главные результаты, полученные перечисленными методами, и дать предварительную их систематизацию в плоскости поставленной выше задачи.

РЕФРАКЦИЯ ИОНОВ

Молекула, помещенная в электрическом поле, поляризуется, т. е. ее положительные и отрицательные заряды смещаются, давая дипольный момент m , пропорциональный силе поля E :

$$m = \alpha E.$$

Коэффициент пропорциональности α называется поляризуемостью молекулы; он численно равен моменту в поле $E=1$ и может служить мерилем прочности или деформируемости молекулы.

Согласно теории диэлектриков Клаузиуса-Мосотти, между поляризуемостью α и диэлектрической постоянной D имеется соотношение:

$$\Pi = \frac{4\pi N_0}{3} \alpha = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{d},$$

где M — молекулярный вес, d — плотность, N_0 — константа Авогадро и Π величина, называемая молекулярной поляризацией. Приближенно, Π отвечает собственному объему молекул, так как величина α равна кубу их радиуса r и выражение $\frac{4}{3} \pi r^3 N_0$ равно объему одного моля молекул.

С другой стороны, из электромагнитной теории света вытекает соотношение: $D=n^2$, где n — показатель преломления для больших длин волн. Это дает для поляризации другое выражение:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (a)$$

причем R — молекулярная рефракция — должна в нормальных случаях совпадать с Π .

На деле, однако, большей частью R меньше, чем Π . Расхождение обеих величин связано с расхождением между теорией и опытом также и в других отношениях: перестает быть справедливым соотношение $D=n^2$, и величина Π , вместо того чтобы почти не зависеть от температуры, меняется линейно с изменением $\frac{1}{T}$ более или менее сильно. Дебай^[6] объяснил эти отклонения тем, что многие молекулы, помимо индуцированного полем момента m , имеют еще и собственный момент m' , независимо от приложенного поля; зависит он от того, что в этих молекулах всегда центры положительных и отрицательных зарядов смещены друг относительно друга, так что молекула представляет из себя электрический диполь. Электрическое поле не только индуцирует момент m , но и ориентирует готовый диполь, на что

затрачивается также некоторая работа, дающая добавочное уменьшение D . В выражении для Π оба фактора учтены, так как диэлектрические постоянные измеряются в полях сравнительно малых частот, но при измерении показателей преломления в видимой части спектра поля световых частот не успевают ориентировать готовые диполи, почему эта ориентировка в выражении для R не отражается, равно как и перестают совпадать D и n^2 , если n измерены в этой видимой области спектра. Разность $\Pi - R$ дает эффект ориентировки готового диполя; по теории Дебая, она равна $\frac{4}{9} \pi \frac{N_0}{KT} \mu$, где μ — момент собственного диполя. Это же соотношение объясняет упомянутую зависимость Π от температуры. Очевидно, что и разность $\Pi - R$ и зависимость Π от температуры могут служить для нахождения собственного момента диполя μ . Наоборот, величина R позволяет измерять поляризуемость, не искаженную наложением собственного дипольного момента.

В смесях и растворах величина R складывается аддитивно, если не происходит изменение поляризуемости составных частей вследствие их взаимодействия. Отклонение от аддитивности, наоборот, указывает на наличие таких изменений; их несколько неточно принято называть деформациями.

Систематическое изучение таких отклонений было начато Файнсом^[7] в 1924 г. и продолжается им и его сотрудниками до настоящего времени. Первое время изучались рефракция твердых кристаллических солей, а последние пять лет посвящены почти исключительно изучению растворов электролитов. Для отчетливого понимания дальнейшего необходимо перечислить основные результаты первой серии работ.

Сравнивая рефракцию R_s твердой соли с суммой рефракций R_i ее свободных (газообразных) ионов, можно констатировать, что обе величины, вообще, не совпадают. Объясняется это тем, что в кристаллической решетке ионы деформируют друг друга, что изменяет их поляризуемости α , а следовательно, также и рефракции. Разность $R_s - R_i = \Delta R$ может служить мерой суммарного действия такой деформации. Можно было предвидеть, — и это оправдалось на опыте, — что анионы своим отрицательным полем уменьшают прочность электронной оболочки катионов. Этому разрушению оболочки отвечает увеличение поляризуемости α и рефракции R катиона. Наоборот, катионы своим положительным полем укрепляют электронные оболочки анионов, уменьшая поляризуемость и рефракцию последних. Действие в обоих случаях растет с силой поля: оно тем сильнее, чем больше валентность деформирующего иона и чем меньше его диаметр (так как с уменьшением последнего

деформирующий ион может ближе подойти к деформируемому). Смотри по тому, преобладает ли разрыхляющее действие аниона на катион или укрепляющее действие катиона на анион, суммарный эффект, т. е. величина ΔR , принимает отрицательные или положительные значения. Опытный материал вполне оправдывает теоретические предположения.

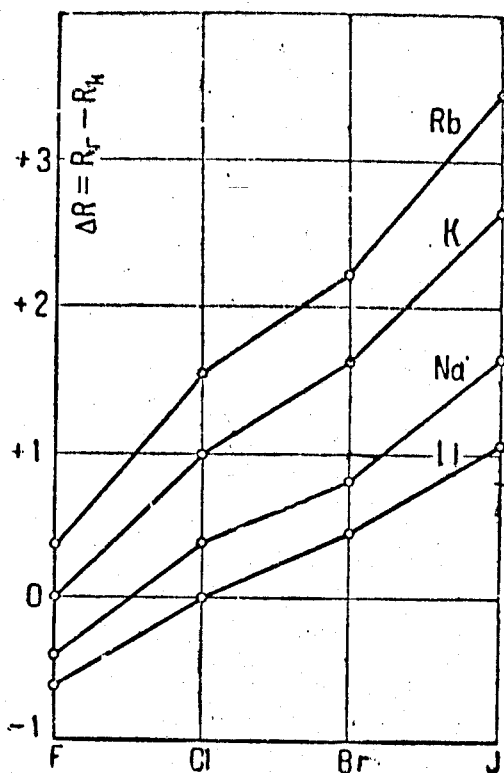


Рис. 4.

В качестве примера можно привести рис. 1, где даны ΔR для галогидных солей щелочных металлов (кроме цезия, обнаруживающего аномалии, связанные, повидимому, с другим строением его кристаллической решетки). Прежде всего бросается в глаза, что большинство значений ΔR отрицательны или слабо положительны. Это указывает на значительно более сильное укрепляющее действие катионов на анионы, чем обратное разрыхляющее действие анионов на катионы. Этот вывод находит себе подтверждение и с разных других сторон. В подиетом литии мы имеем очень малый катион и очень большой анион. Поэтому здесь сильно преобладает укрепляющее действие

первого: значение ΔR сильно отрицательно. Наоборот, RbF с очень большим катионом и малым анионом обнаруживает преимущественное действие последнего, и здесь значение ΔR наиболее положительно в рассматриваемом ряде солей. В NaF оба влияния компенсированы, и $\Delta R = 0$. Остальные соли занимают промежуточное место между этими тремя типичными случаями. Указанные положения находят себе новое подтверждение в изучении рефракции газообразных соединений. Так, например, характерно сильное укрепляющее действие иона H^+ на анионы галогеноводородные кислоты в газообразном состоянии имеют рефрак-

ции много меньшие, чем сумма рефракций обоих ионов, причем отрицательное значение ΔR растет с ростом размеров аниона, т. е. с уменьшением его прочности.

С деформацией тесно связано изменение ряда других свойств. Чем больше деформация, тем меньше энергия кристаллической решетки и тем больше летучесть и растворимость соответствующей соли. Действительно, Фаянс показал, что точки кипения и растворимости изменяются от соли к соли параллельно с уменьшением абсолютной величины ΔR в случае отрицательных ΔR и с ростом положительных ΔR , иначе говоря, — параллельно увеличению разрыхления. Фотоэлектрическая проводимость твердой соли, зависящая от электронов, отщепляемых анионами, также растет вместе с разрыхлением последних. Наконец, нигде, может быть, действие деформации не проявляет себя так наглядно, как на цвете. Ослабление деформацией электронных оболочек должно облегчать фотовозбуждение ионов и поэтому сдвигать поглощение света в сторону длинных волн, что Фаянс характеризует несколько неопределенным термином увеличения густоты окраски. Действительно, можно привести ряд примеров увеличения густоты окраски с уменьшением укрепляющего действия катиона или увеличением разрыхляющего действия аниона. Изложенные представления Фаянса находятся в хорошем качественном согласии с опытом и представляют собою важную и успешную систематизацию ряда основных свойств кристаллических электролитов. К сожалению, ряд попыток подвести под эти представления количественную теоретическую базу не привели к сколько-нибудь заметным результатам. В частности, это следует сказать и о довольно сложных расчетах величины деформации атомных ионов и теплот сублимации их соединений, сделанных на основе классической квантовой теории Борном и Гейзенбергом^[9]. Эти расчеты не удалось распространить на несколько более сложные случаи, ни сделать независимыми от некоторых сомнительных допущений и упрощений, приведших к недостаточно точным результатам.

Если величины R_* для рефракции в кристаллическом состоянии можно получить непосредственными измерениями, то это не так просто для R , газообразных ионов, которые, как известно, не могут быть получены в достаточных для измерений концентрациях. До сих пор мы не рассматривали вопроса о том, какими методами они были получены, между тем из вышесказанного ясно, что их величины являются решающими для анализа деформации, т. е. для нахождения ΔR . Непосредственно могут быть измерены рефракции атомов благородных газов. Можно также предвидеть, что рефракция иона водорода, как не имеющего

электронной оболочки, равна нулю. Наконец, рефракция должна изменяться в закономерной связи с изменением строения иона, т. е. с его местом в периодической системе. Исходя из этих опорных точек и из данных рефракции в растворах, удалось составить более или менее достоверную таблицу рефракций газообразных ионов. Такая таблица была дана Фаянсом и Иоосом^[9] на основании как собственных измерений, так и, главным образом, данных Гейдвейлера^[10]. Правильность этой таблицы является решающей предпосылкой для возможности всяких дальнейших количественных выводов из деформации не только по отношению к твердым и газообразным телам, но и к растворам. Надо тут же заметить, что наличный опытный материал позволяет довольно широкую перестановку слагающих R_i отдельных ионов без нарушения упомянутых закономерностей в рефракциях их соединений и в ΔR . Критерии выбора той или другой величины для R_i свободных ионов авторами не всегда подробно приводятся, и мы здесь остановимся лишь на одном типичном примере, важном ввиду того, что он послужил базой для выбора рефракций растворенных ионов. Речь идет о ионе Na^+ с электронной оболочкой типа благородных газов. Опыт дает следующие рефракции, которые можно положить в основу расчета:

$$R_i^A = 4,20; R_i^{\text{Ne}} = 1,00; R_i^{\text{NaF}} = 3,00 \text{ и } R_i^{\text{K}^+} - R_i^{\text{Na}^+} = 2,03.$$

Далее, правдоподобно допущение, что имеет место такое соотношение между рефракциями газообразных F^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ne и Ar (все с одинаково построенными электронными оболочками типа благородных газов):

$$\frac{R_i^{\text{F}^-}}{R_i^{\text{Ne}}} > \frac{R_i^{\text{Ne}}}{R_i^{\text{Na}^+}} \quad (1)$$

и аналогично:

$$\frac{R_i^{\text{Cl}^-}}{R_i^{\text{Ar}}} > \frac{R_i^{\text{Ar}}}{R_i^{\text{K}^+}} \quad (2)$$

Вытекает это из того, что для аналогично построенных ионов мы имеем $\frac{z-1}{z} < \frac{z}{z+1}$, где z — число электронов вокруг ядра. Полагаем, что $R_i^{\text{NaF}} = R_i^{\text{Na}^+} + R_i^{\text{F}^-}$, ввиду упомянутого равенства ΔR нулю для этой соли. Так как из (1) следует, что при $R_i^{\text{Ne}} = 1$, $R_i^{\text{Na}^+} > \frac{1}{R_i^{\text{F}^-}}$, то во всяком случае, $R_i^{\text{Na}^+} > 0,33$. Этим установлена нижняя граница. Для нахождения верхней границы можно использовать (2).

Заведомо $R_i^{\text{Na}^+} < R_i^{\text{Ne}}$ ($= 1,00$), затем: $R_i^{\text{K}^+} = 2,03 + R_i^{\text{Na}^+}$, отсюда: $R_i^{\text{K}^+} < 3,03$.

Таким образом для $\frac{R_i^{\text{A}}}{R_i^{\text{K}^+}}$ нижней границей является

$$\frac{4,20}{3,03} = 1,39.$$

Наконец, из (2) и (1) следует, что $\frac{R_i^{\text{A}}}{R_i^{\text{K}^+}} < \frac{R_i^{\text{Ne}}}{R_i^{\text{Na}^+}}$ или

$\frac{R_i^{\text{Ne}}}{R_i^{\text{Na}^+}} > 1,39$, что для $R_i^{\text{Na}^+}$ в качестве верхней границы дает величину 0,72. Фаянс берет среднее из обоих крайних возможных значений и принимает:

$$R_i^{\text{Na}^+} = 0,55.$$

Аналогичными построениями, контролируемыми периодической системой, были получены значения R_i остальных газообразных ионов.

За последнее время был сделан ряд попыток теоретически с помощью волновой механики рассчитать величины R_i для простейших газообразных атомов и ионов, преимущественно типа благородных газов. Атанас^[11] нашел этим путем в прекрасном совпадении с опытом для гелия $R_i = 0,54$. Гассе^[12] сделал расчет для He и Li^+ . Для первого он получил величину, совпадающую с приведенной, что позволяет относиться с некоторым доверием ко второй. Для Li^+ получено $+0,082$ в довольно сильном расхождении с Фаянсом ($+0,20$) и с Борном с Гейзенбергом^[8], получившим величину, близкую к $+0,2$.

Кирквуд^[13] также методами волновой механики рассчитал диамагнитную восприимчивость и получил совпадение с опытом, пользуясь для этого вычисления рефракциями соответствующих атомов (благородные газы). Этот расчет был сделан и для молекулы водорода с вполне удовлетворительными результатами. Во второй работе Кирквуд^[14] продолжил расчеты, распространив их на молекулы галогидоводородов. Он дал зависимости для энергии диссоциации на ионы, для дипольных моментов и частот собственных колебаний. Применяя для рефракции ионов числа Ваззьяерна^[15] и Фаянса, он получил хорошее схождение с опытными данными, во втором случае значительно более полное. Однако, как замечает сам автор, его расчеты носят

слишком приближенный характер, чтобы служить базой для проверки значений рефракций и выбора тех или других чисел для них. Этим немногими попытками пока и ограничивается применение волновой механики в рассматриваемом направлении.

РЕФРАКЦИЯ В РАСТВОРАХ

В течение последних 6 лет работы школы Фаянса^[16] были посвящены почти исключительно изучению рефракции в растворах электролитов, прежде всего, с целью выяснить характер диссоциации в них. При больших разведениях можно игнорировать деформирующее действие ионов друг на друга, однако и в этом случае имеется деформация молекул воды ионами, равно как и обратное действие. Ниже будет показано, что изучение раман-эффекта, действительно, даст на это прямые указания. Так как при расчете рефракции в растворе из (а) по правилу аддитивности, кладя в основу этого расчета рефракцию чистой воды, мы эти влияния не учитываем явно, то для растворенных ионов получаются некоторые эффективные рефракции R_e , не совпадающие с R , свободных газообразных ионов. Рефракция в растворе должна при бесконечном разведении слагаться аддитивно из суммы рефракции чистой воды и этих эффективных R_e , что, действительно, соблюдается со всей точностью, допускаемой рефрактометрической методикой, применяемой Фаянсом и доведенной им и его сотрудниками^[17] до высокого совершенства. Эту точность можно определить в $\pm 0,01-0,02$ единицы. В растворах, однако, измеряется не рефракция каждого иона в отдельности, а сумма рефракций всех ионов. Расчленение ее на слагающие отдельных ионов возможно лишь, если задаться величиной R_e хотя бы одного какого-нибудь иона. В этих целях Фаянс полагает:

$$R_e^{\text{Na}^+} = 0,200.$$

Разность между R и R_e , равная 0,35, представляет эффект деформации воды ионом Na^+ (плюс обратный эффект, что Фаянс не вводит явно в расчет). Величина этой разности получена опять-таки на основании сопоставлений и косвенных признаков, к которым, прежде всего, относится сравнение величин деформации воды ионами в последовательности от одних ионов к другим. Таким образом можно было установить вторую таблицу величин эффективных рефракций ионов в бесконечно разбавленных растворах, которые мы дальше будем обозначать через R_e . На табл. 1 дано сопоставление R и R_e для ряда ионов.

Здесь уместно также отметить, что строгая аддитивность, которая наблюдается в растворах при вычислении рефракции из данных этой таблицы, свидетельствует о высокой точности опытного материала, но сама по себе еще не гарантирует правильности величин отдельных R_0 . Если бы, например, для Na^+ принять другое значение R_0 , чем 0,20, то все значения R_0 других ионов изменились бы на постоянное слагаемое, но аддитивность не была бы нарушена. Таким образом для правильности величин R_0 мы не имеем никаких критериев, кроме тех же косвенных сопоставлений. Эти сопоставления не всегда дают безупречные результаты. Так, разность $R - R_0$, представляющая взаимодействие ионов с молекулами воды, обнаруживает закономерное изменение с размерами ионов: она тем больше, чем меньше деформирующий катион и, следовательно, чем сильнее его деформирующее действие, но самая градация этих величин несколько сомнительна, что особенно бросается в глаза при переходе от H^+ (для которого Фаянс принимает в растворе строение H_3O^+) к Li^+ или от Ca^{++} к Sr^{++} .

ТАБЛИЦА 1

Сравнение рефракций газообразных и растворенных ионов

	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	H_3O^+	Ba^{++}	Al^{+++}
R	+0,30	+0,55	+2,23	+4,13	+3,04	+4,28	+0,17
R_0	-0,32	+0,20	+2,24	+3,28	+2,37	+4,28	+2,55
	F^-	Cl^-	Br^-	ClO_4^-	NO_3^-	SO_4^{--}	
R	+2,50	+9,00	+12,67	+13,32			+14,63
R_0	+2,62	+9,07	+12,67	+13,24	+11,01		+14,84

ТАБЛИЦА 2

Ион	H_3O^+	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}
$R - R_0$	+0,67	+0,62	+0,35	-0,01	+1,85	+0,65	+0,54	$\pm 0,0$

Далее, следует отметить ряд других неясностей с анионами, относительно которых сам Фаянс указывает на неясность результатов. Впрочем, если даже и оказалось бы, что выбранные значения R_0 по своей абсолютной величине

неправильны, то это не затрагивало бы части излагаемых дальше выводов, базирующихся в значительной степени не на рефракциях отдельных ионов, но на рефракции электролита в целом.

Характер деформации воды ионами априорно не может быть еще разрешен, но опыт почти всегда дает для отдельных ионов $R_0 - R_2 < 0$, что указывает на поляризующее действие ионов на диполи воды (если пренебрегать обратным действием воды на ионы). Это подтверждается также и изменением рефракции с температурой. Взаимодействие ионов с водой Фаянс иллюстрирует следующим наглядным примером: рефракция $AlCl_3$, полученная вычитанием рефракции воды из общей рефракции раствора при бесконечном разведении, равна 24,6. Но уже три иона Cl^- имеют в сумме рефракцию 27 в свободном виде. Таким образом для Al^{+++} остается $24,6 - 27 = -2,4$, т. е. физически абсурдная отрицательная величина. Пронзошло это оттого, что мы вводили в расчет рефракцию чистой воды и свободных ионов хлора, вместо того чтобы вводить R_0 для Cl^- в растворе и вычесть изменение рефракции от действия Al^{+++} на воду.

По мере повышения концентрации появляется новый эффект — взаимное деформирующее действие ионов друг на друга. Можно приближенно считать, что взаимодействие с водой существенно не изменяется с концентрацией. Тогда изменение рефракции раствора с изменением концентрации следует целиком приписать взаимной деформации ионов. Очевидно, что переход от бесконечного разведения к конечным концентрациям должен быть аналогичным переходу от свободных газообразных ионов к кристаллу и величина изменения рефракции $\Delta R_0 = R_c - R_0$, (где R_c — рефракция в растворе концентрации c и R_0 — в бесконечно разбавленном растворе) должна иметь тот же характер, что и величина $\Delta R = R_c - R_0$, рассмотренная выше. Конечно, здесь разности должны иметь значительно меньшую величину соответственно тому, что внедрение диэлектрика с высоким значением D сильно ослабляет действующие между ионами силы и уменьшает их взаимную деформацию.

Изменения величины ΔR_0 с концентрацией в общем и целом подтверждают теоретические предположения, однако, не без некоторых исключений, часть которых будет дальше рассмотрена. На рис. 2, заимствованном у Фаянса, приведены значения ΔR_0 в функции от концентрации для ряда электролитов. Все линии или строго, или почти прямолинейны. Правда, измерения Фаянса не простираются на разбавления большие, чем до $c = 1,0 - 0,5$, но экстраполяция до нуля более или менее надежна и не может существенно изме-

нить величин R_0 , которые получаются из таких построений [18].

Рассматривая полученную им и его сотрудниками совокупность данных для кривых изменения R_0 с концентра-

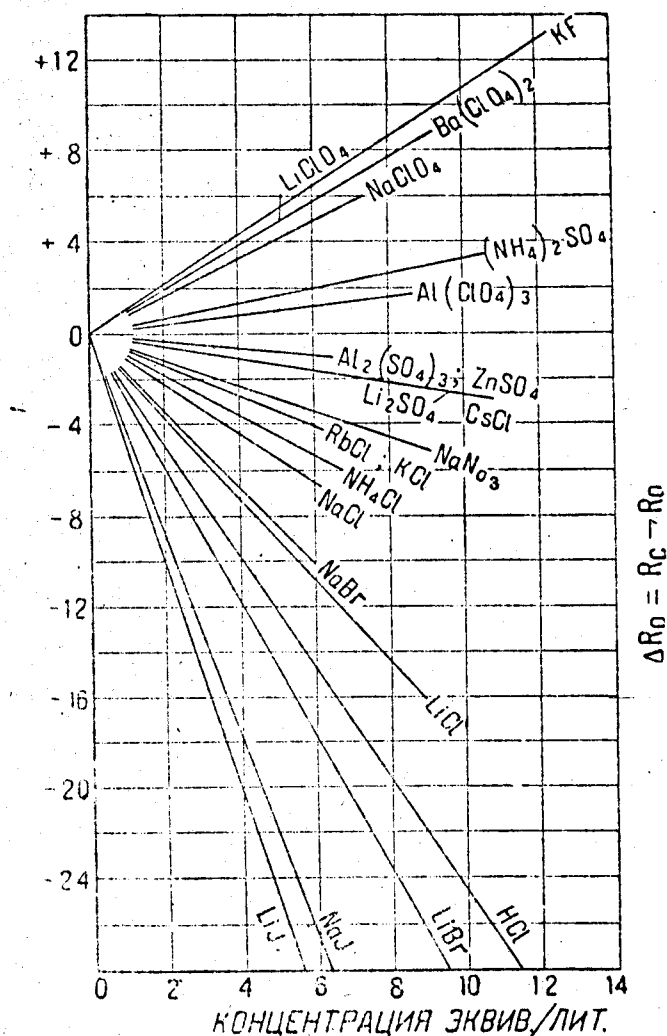


Рис. 2.

цией, Файнс неоднократно подчеркивает, что они находят себе простое и естественное истолкование в предположении о неполной диссоциации, уменьшающейся по мере увеличения концентрации и, что, наоборот, если не стать на эту точку

зрения, то объяснение хода кривых наталкивается на большие трудности. В защиту своей точки зрения Фаянс приводит ряд доказательств, на главнейших из которых мы остановимся более подробно.

А. Сопоставляя рефракции катионов в кристаллической решетке солей, имеющих одинаковые анионы с расстояниями r между ионами в этой решетке, Фаянс нашел следующую зависимость: $\Delta R \cdot r^4 = \text{const}$, причем const зависит от аниона и приблизительно пропорциональна квадрату рефракции последнего. Эта зависимость была проверена для Na^+ и Li^+ на бромидах и иодидах. Полагая ее справедливой также и в растворах с теми же, как и для кристаллического состояния значениями const , можно составить такую пропорцию: $\Delta R : \frac{\Delta R_0}{D} = r^4 : r'^4$, где попрежнему ΔR — изменение рефракции в кристалле и ΔR_0 — в растворе по сравнению с газообразными ионами, а r и r' — соответствующие расстояния между обоими ионами. Деление на величину D производится здесь для учета ослабляющего действия внедренного диэлектрика на междоузельные силы. Для LiCl рентгеновский анализ дает $r = 2,57 \cdot 10^{-8}$ см, а измерения рефракции $\Delta R = -1,621$. В $5/1$ N водном растворе $\Delta R_0 = -0,088$, что при $D = 80$ дает $r' = 1,77 \cdot 10^{-8}$ см в полном противоречии с тем значением $r' = 5,52 \cdot 10^{-8}$, которое вычисляется из заданной концентрации и константы Авогадро в предположении равномерного расположения ионов. Это противоречие могло бы быть устранено лишь при допущении, что $D = 1$, но это маловероятно, даже при предположении, что значение D сильно уменьшено по соседству с ионами. При указанном значении $r' = 1,77 \cdot 10^{-8}$ см, ионы, однако, настолько сближены друг к другу, что между ними не остается места для молекулы воды. Надо поэтому предполагать, что ионы несвободны, а образуют одно целое — ассоциированный комплекс. Тот же, в существенных чертах, результат дают и другие соли. Отсюда Фаянс выводит заключение о том, что в $5/1$ N растворе ионы LiCl имеют степень ассоциации, примерно, в $5,5\%$ (при полной ассоциации, что маловероятно, приведенная пропорция была бы удовлетворена при $D = 18$). В приведенных рассуждениях ряд моментов вызывает сомнения. Самая зависимость ΔR от r^4 не проверена на достаточно большом материале, а тем более, нет никаких оснований, подтверждающих одинаковые значения const в кристалле и в растворе. Внедрение диэлектрика уменьшает объем и ΔR_0 в растворе по сравнению с кристаллом, но нет оснований считать такое уменьшение пропорциональным диэлектрической постоянной D , тем более, что изменение ΔR (т. е. объема), пропорциональное r^4 ,

трудно совместить с обычными кулоновскими силами взаимодействия между ионами. Применение теории Дебая-Гюккеля к концентрированным растворам показывает, с другой стороны, как осторожно следует в этих случаях обращаться с диэлектрическими постоянными по соседству с ионами. Наконец, в растворе мы при всех условиях должны ожидать не равномерного распределения ионов, а сгущения их около каждого иона противоположного знака с плотностью, убывающей экспоненциально. Все эти соображения лишают расчет Фаянса и аналогичные расчеты того же типа^[19] убедительности. Добавим к этому, что даже при расстоянии $1,77 \cdot 10^{-8}$ см между обоими ионами, ни в какой мере не исключается внедрение между ними молекулы воды, диполь которой имеет длину порядка лишь $1-1,5 \cdot 10^{-8}$ см^[20].

В. Растворы HCl имеют тот же ход ΔR_0 с концентрацией, как и растворы ряда других электролитов, например KCl. Но в газообразном состоянии хлористый водород как вещество почти неполярное не диссоциирован заметно. В разбавленном растворе диссоциация, наоборот, полная. Фаянс предполагает, что при переходе к средним концентрациям мы имеем непрерывный переход от частичной к полной диссоциации. Но если это принять для HCl, то такое же допущение следует сделать и для KCl, и ряда других электролитов ввиду одинакового хода ΔR_0 у них. Однако именно пример HCl представляет для такой интерпретации большие затруднения, на которые указывает и Фаянс^[21]. Быстрое увеличение ΔR_0 с разбавлением не может быть объяснено одним лишь распадом молекул HCl: данные упругости пара над его раствором показывают, что для этого содержание таких молекул слишком мало, даже при больших концентрациях. Приходится допустить существование гипотетического иона H_2Cl^+ , приписав ему гипотетическую рефракцию (по аналогии с другими ионами), равную 5, после чего в $\frac{5}{4} N$ растворе вычисляется степень ассоциации величиною в 4,4%. Помимо спорности такого расчета мы имеем одинаковые основания считать, что KCl диссоциирован сполна, и из одинакового хода кривых заключить о таковой же диссоциации HCl^[22]. Тогда ход ΔR_0 с концентрацией следовало бы приписать целиком изменению поляризуемости ионов и воды друг другом, что вполне правдоподобно.

С. Сравнивая кривые изменения ΔR_0 с концентрацией для разных электролитов, Фаянс путем качественных сопоставлений приходит к выводу, что ход этих кривых естественнее всего объяснить наличием недиссоциированных молекул, процент которых растет с концентрацией. Например, Na^+

и Li^+ имеют прочные электронные оболочки и мало деформируемы (малые R_0), и поэтому сильное влияние концентрации, например, на ΔR_0 их перхлоратов непонятно до тех пор, пока не предположить, что все возрастающие количества катионов и анионов сближаются без промежуточных молекул воды между ними. Удаление молекул воды устраняет уменьшение рефракции катионов вследствие поляризации ими воды. Однако и сам Фаянс^[23] указывает, что в зависимости от случая такое влияние могло бы дать как положительные, так и отрицательные значения ΔR_0 . Здесь опять-таки следует отметить, что до тех пор, пока не могут быть учтены деформирующие действия ионов на воду, и обратно, в зависимости от концентрации, — рассмотрение суммарного эффекта, каким является значение ΔR_0 для всего электролита не может дать однозначного решения.

Д. Кривые $R = f(c)$ очень близки к прямым, что ясно из рис. 2. Измерения Фаянса и сотрудников, правда, ввиду недостаточной точности рефрактометра не могут быть распространены на концентрации ниже 1,0—0,5 N, и сам Фаянс^[18] указывает на возможность небольшого отклонения от прямолинейности в области более разбавленных растворов. Однако предварительные измерения при малых концентрациях, сделанные интерферометрическим методом Геффеном^[24] и автором с Шершвер^[25], делают такую прямолинейность весьма вероятной. Закон разведения приводит к тому, что при малых концентрациях количества недиссоциированных молекул пропорциональны им. Фаянс именно таким образованием продуктов ассоциации объясняет указанную прямолинейность. Если эффект изменения ΔR_0 с концентрацией целиком отнести за счет изменения степени диссоциации, то надо допустить, что остальные эффекты не сказываются заметно, а это противоречит всему вышеизложенному и построениям самого Фаянса. Если же за этот счет отнести лишь часть эффекта, то его линейное изменение не может быть поставлено в связь с законом действия масс. Таким образом, и этот довод остается весьма спорным.

Е. Сопоставление рефракций ионов в растворах с несомненностью указывает на соотношение радиусов растворенных ионов, меняющееся соответственно усложнению электронной оболочки, например: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb}$ или $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. В ряде зависимостей теории Дебая-Гюккеля, которые могут быть проверены непосредственным опытом, в качестве параметра входит этот же радиус иона, причем его последовательность частично отвечает приведенной выше, а частично — обратная. Можно привести несколько характерных примеров, собранных тем же Фаянсом^[26]: измерения осмотического коэффициента дают $\text{Li} >$

$> \text{Na} > \dots \text{Cs}$ для фторидов и гидроокисей и обратное соотношение для хлоридов, бромидов, иодидов и нитратов; в теплотах разбавления хлоридов, бромидов, фторидов и нитратов мы снова встречаем ряд: $\text{Li} < \text{Na} < \dots \text{Cs}$. К этому можно добавить что для коэффициентов активностей эти ряды тоже часто изменяют свою последовательность. Это имеет также место и в теплотах разбавления небинарных электролитов^[27]. Обратную последовательность радиусов ионов Борн^[28] объяснил тем, что чем меньше самый ион, тем сильнее его электрическое поле, и тем сильнее он обрастает гидратной оболочкой, но это, понятно, ни в коей мере не объясняет изменения последовательности от случая к случаю. Файнс эти противоречия приписывает ошибке в самых основах формул Дебая-Гюккеля — допущению полной диссоциации. Однако более точная разработка теории Дебая-Гюккеля, данная Гронваллем, Ля-Мером и Зендведом^[29], показывает, что приближения, допущенные при решении основных уравнений, дают недостаточно точные зависимости и что более точные формулы во всех случаях, где они были применены, ведут к правильным размерам и последовательностям этих размеров для разнообразных ионов без отказа от полной диссоциации. Особенно ясно это выступает из сравнения расчетов коэффициентов активности по первоначальным и по более точным формулам, сделанного Ля-Мером и Парксом^[30] и Ля-Мером и Каупертуайтом^[31]. Можно с полной определенностью сказать, что никакие расчеты радиусов ионов, сделанные на основании первоначальных формул Дебая-Гюккеля (которыми изобилует новая литература), ни в какой степени не могут считаться правильными.

Сопоставление всего изложенного показывает, что измерения рефракции до сих пор еще очень мало содействовали выяснению вопроса о полной диссоциации сильных электролитов в растворе.

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

На результаты изучения поглощения света в видимой и ультрафиолетовой части одинаково часто ссылаются как сторонники, так и противники полной диссоциации сильных электролитов.

Базой всех дальнейших рассуждений является закон Беера, согласно которому поглощение света пропорционально встреченному им на своем пути числу поглощающих частиц. Если интенсивность света определенной длины волны до поглощения была J_0 , а после него стала J , то согласно этому закону: — $\frac{dJ}{J} = kc$, что по интегрировании при неиз-

менной толщине поглощающего слоя и начальном условии $J = J_0$ при $c = 0$ дает:

$$J = J_0 e^{-kc},$$

где c — концентрация и k — константа, называемая коэффициентом поглощения, характерная для данного рода поглощающих частиц при данной длине волны поглощаемого света. Соблюдение закона Бера, т. е. постоянство k для разных концентраций, указывает на то, что с изменением последних не связано никаких оптически обнаруживаемых изменений в поглощающих свойствах частиц, обуславливающих поглощение. Наоборот, изменчивость k следует приписать тому, что по мере изменения концентрации происходят с поглощающими частицами превращения (диссоциация, ассоциация, комплексообразование и пр.), связанные с изменением их поглощающих свойств.

В заведомо слабых электролитах, в которых поглощение света обусловлено одним из свободных ионов, величина k должна изменяться с концентрацией по мере изменения с ней степени диссоциации, если в приведенной выше формуле пользоваться для c брутто-концентрацией. При очень больших разбавлениях, когда такой электролит диссоциирован нацело, значение k должно достигать предельного значения k_∞ , отвечающего истинному значению k поглощающего иона, а по мере увеличения величины c величина k должна падать. Отношение $\frac{k}{k_\infty}$ должно, таким образом, служить мерой степени диссоциации, как мы это имеем для отношения эквивалентных электропроводностей $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$. Действительно, для виолуровой кислоты $C_4O_4N_3H_2$ с сильно окрашенным анионом величины $\frac{k}{k_\infty}$ и $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ при разных концентрациях совпадают, как показывает рис. 3^[32], где кривая дает изменение отношения электропроводностей, а крестики — отношение коэффициентов поглощения. Наоборот, в сильных электролитах $\frac{k}{k_\infty} = \text{const}$ (верхняя горизонтальная система крестиков), в то время как вследствие действия интериональных сил $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ изменяется. Такой ход k можно было констатировать в ряде случаев, например, для поглощения в видимой области окрашенных комплексных соединений хрома^[33], растворов нитратов при не слишком высоких концентрациях^[34], растворов сернокислой меди^[35] и т. д. Именно постоянство k при изменении концентрации сильных электролитов и послужило Бьерруму^[36] первым толчком к предположению о полной диссоциации сильных электролитов при

любых концентрациях. Однако более точные и детальные исследования в широкой области концентрации обнаружили как некоторую изменчивость k , так и другие особенности, которые вызывали сомнения в полной правильности гипотезы Бьеррума.

Прежде всего, нужно остановиться на азотной кислоте и нитратах, обнаруживающих поглощение в ультрафиолетовой области, изучение которого было детально и очень точно осуществлено Гальбаном и Эйзенбрандом^[84]. Из одинакового поглощения кислоты и ее солей можно заключить, что в обоих случаях источником поглощения является анион NO_3^- . В до-

статочно разбавленных растворах кислота и ее соли ведут себя нормально, как сильные сполна диссоциированные электролиты, но при более высоких концентрациях разные нитраты обнаруживают изменение поглощения в зависимости от рода катиона. Эти изменения носят специфический для катиона характер и не ограничиваются сдвигами величины и положения максимумов поглощения, а сводятся к качественным изменениям самой формы кривых, так что для двух разных катионов кривые

поглощения одного и того же аниона не могут быть совмещены никаким подбором концентраций. Такие же изменения были получены под влиянием прибавления к азотной кислоте или к ее солям других непоглощающих солей в достаточно высоких концентрациях. На рис. 4 даны результаты для растворов нитрата кальция с прибавлением разных количеств CaCl_2 . Такого же типа кривые были получены Гальбаном и Эйзенбрандом для азотной кислоты, а также для пикратов и виолуратов.

Характер изменений можно в общих чертах охарактеризовать следующим образом. Катионы изменяют специфически кривые поглощения анионов, и наоборот. Одномённые ионы обнаруживают лишь небольшие влияния, которые качественно не изменяют кривых поглощения, а дают сдвиги, устраняемые изменением концентрации^[37]. Действие катиона тем сильнее, чем его радиус меньше и валентность

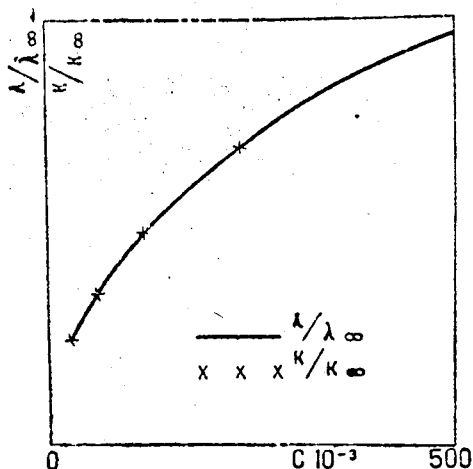


Рис. 3.

больше: например, H^+ и Li^+ сильно сдвигают максимум поглощения NO_3^- в сторону коротких волн (что соответствует уменьшению поляризуемости NO_3^-), Na^+ и NH_4^+ заметно не влияют, а K^+ , Rb^+ и Cs^+ дают небольшие сдвиги в обрат-

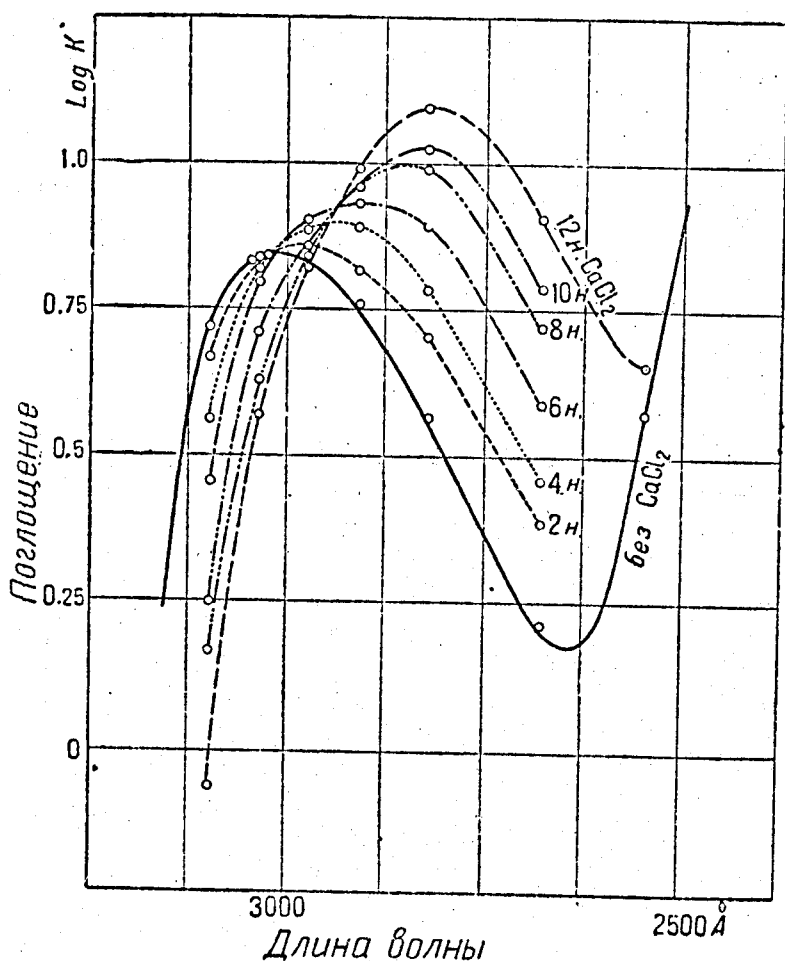


Рис. 4.

ном направлении. Многовалентные Ca^{++} , Ba^{++} и La^{+++} дают такие же сдвиги, как H^+ и Li^+ , но более сильные. Так как положение полосы поглощения характеризует прочность электронной оболочки иона, то все эти факты очень напоминают и по характеру и по соотношениям деформации,

полученные Фаянсом на основании рефрактометрических данных. Таким образом в рассмотренных случаях мы имеем нарушение закона Бёера (сдвиг кривой поглощения с концентрацией), которое следует приписать изменению оптических свойств поглощающего иона вследствие его деформации соседними ионами и связанного с этим изменения прочности его электронной оболочки.

Можно было бы ограничиться констатированием этого факта, во всяком случае, очень интересного и подтверждающего теорию деформации Фаянса, если бы не одно наблюдение, сделанное Гальбаном и Эйзенбрандом, которое заставляет снова обратиться к вопросу о степени диссоциации сильных электролитов в растворе. На рис. 4 ясно видно, что кривые поглощения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, при разных количествах прибавленного CaCl_2 , несмотря на разную их форму, все пересекаются в одной точке. То же, хотя и менее отчетливо, было получено для растворов HNO_3 , разных концентраций и с прибавкой переменных количеств HClO_4 , а также для растворов KNO_3 с прибавкой LiCl .

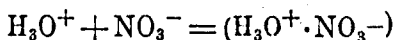
Такое пересечение кривых в одной точке, повидимому, с несомненностью доказывает существование в растворе двух родов поглощающих частиц, могущих переходить друг в друга и резко отличающихся по характеру поглощения. Действительно, пересечение всех кривых в одной точке указывает на то, что при длине волны, отвечающей этой точке, все растворы имеют одно и то же значение k , в то время как при всех других длинах волн величины k различны. Такое случайное совпадение всех k при одной и той же длине волны маловероятно. Наоборот, если мы станем на точку зрения существования двух родов частиц с разным поглощением, то это совпадение совершенно естественно. Кривые поглощения для них обеих в какой-то точке пересекаются и для соответствующей длины волны значения k для частиц обоого рода одинаковы. Поэтому, при изменении соотношения между этими двумя формами, вследствие их перехода друг в друга останется то же значение k , независимо от относительных концентраций обеих форм. Наоборот, при всех других длинах волн, где значения для k не совпадают, изменение этого соотношения должно изменять суммарное значение для k , что сказывается в несовпадении кривых поглощения.

Разбирая природу этих двух родов частиц в случае азотной кислоты, Гальбан^[32], прежде всего, отбрасывает предположение о том, что это — анионы и недиссоциированные молекулы HNO_3 , так как против этого говорят разные данные, которые мы и рассмотрим.

Прежде всего, измерения упругости пара HNO_3 над ее водными растворами приводят к таким концентрациям не-

диссоциированных молекул, которые даже в 10^{-1} *N* растворе не превышают $1\frac{1}{2}\%$. Эти концентрации не могли бы дать в поглощении такого большого изменения формы кривых. Затем, в гексане спектр поглощения азотной кислоты близок к спектру ее в разбавленных водных растворах и качественно несовместим со спектром в концентрированных водных растворах и в растворах с прибавкой больших количеств посторонних электролитов. Если принять, что в гексане спектр обусловлен недиссоциированными молекулами HNO_3 , а в разбавленном водном растворе преимущественно свободными ионами NO_3^- , то комбинируя оба спектра, мы должны были бы получить спектры концентрированных растворов, что невозможно. Наконец, в спектре HNO_3 нельзя приписать изменения наличию значительных количеств недиссоциированных молекул, потому что это маловероятно для растворов сильно полярного LiNO_3 , имеющего спектр поглощения, очень сходный с азотной кислотой. Все эти соображения указывают на то, что вторым родом частиц, обуславливающих пересечение кривых поглощения в одной точке, не являются недиссоциированные молекулы HNO_3 .

Гальбан отмечает, что в настоящее время еще нельзя сколько-нибудь достоверно судить о характере второго рода частиц, но что они должны быть, повидимому, продуктами ассоциации ионов в духе Бьеррума ^[2], с дискретным переходом от ассоциированной формы к свободным ионам и термодинамическим равновесием между ними. Формальная схема:

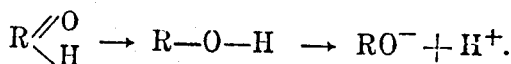


довольно правдоподобна. Применяя к ней закон разведения и вводя такие степени ассоциации, чтобы получались для каждой из обеих форм постоянные значения k , можно было получить удовлетворительное совпадение суммарного значения k с опытным (предполагая аддитивность поглощения). Такой же расчет для ассоциации KNO_3 дает результат лишь после введения известной поправки Бьеррума на гидратацию. В обоих случаях получаются степени ассоциации, совпадающие с теми, которые Бьеррум вычисляет на основании модифицированной им теории Дебая-Гюккеля, если принять радиусы ионов равными $3,5 \text{ \AA}$, что опять-таки близко к тем радиусам, которые Бьеррум находит из коэффициентов активности. Однако искусственность и недокказательность такого расчета настолько ясна, что сам Гальбан предпочитает по аналогии с гипотезой Фаянса для HCl (см. выше) принимать предположительно существование комплексного иона H_2NO_4^+ .

Такие же подсчеты для пикрата натрия, ведущего себя

в поглощении аналогично нитратам, не привели к удовлетворительным результатам, что также заставляет сильно сомневаться в полезности расчетов приведенного типа.

Попутно следует отметить теорию псевдокислот Ганча^[38], который также, главным образом на основании оптических измерений, предполагает существование двух форм кислот (и солей) — псевдоформы $R \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ и истинной $R-O-N$, находящихся в термодинамическом равновесии друг с другом и с продуктами диссоциации:



Оптически активна лишь вторая форма, и диссоциация ее не связана с изменением поглощения. Изменение поглощения с концентрацией или с прибавлением другого электролита, согласно этой теории, следует приписать сдвигам термодинамического равновесия между обеими формами кислоты. Теория Ганча, которую он пытается обосновать с разных сторон, вряд ли приемлема, на чем здесь не место подробнее останавливаться.

Азотная кислота, как мы дальше увидим, ведет себя и в отношении раман-эффекта иначе, чем большинство других сильных электролитов. Повидимому, независимо от общих взглядов на последние, в ней, действительно, происходит какое-то комплексобразование, и для общих выводов она не пригодна. Действительно, изучение поглощения в ряде других сильных электролитов дало другие результаты.

Фромгерц и Кун-Гу-Ли^[39] изучали поглощение галоидных солей Pb^{++} и Tl^+ идя, в общих чертах, тем же путем, что и Гальбан. Эти соли тем более интересны, что некоторые данные (несходство вычисленных коэффициентов активности с наблюдаемыми и пр.) позволяют считать их не вполне диссоциированными электролитами средней силы. Для $TlCl$ и $TlBr$ Кох и Поль^[40] нашли полосы поглощения, которые они приписывают недиссоциированным молекулам, однако, по мнению Фромгерца, в той области концентрации, в которых ими снимались спектры, ассоциация, во всяком случае, слишком мала, чтобы быть обнаруженной оптически. Фромгерц и Кун-Гу-Ли получили в этих солях и в TlI характерную для сильных электролитов картину полной диссоциации и только в насыщенных растворах допускают образование какого-то продукта ассоциации, концентрация которого, во всяком случае, не превышает 1% от общей концентрации соли. Галоидные соли свинца дали другую картину, как и у Гальбана для азотной кислоты и ее солей,

кривые поглощения с разными прибавками KCl и LiCl пересекаются в одной точке. Вторым родом частиц, обуславливающих такое пересечение, могут быть PbCl_2 или ионы PbCl^+ и PbCl_4^{2-} . Руководясь законом действия масс, можно ожидать, что концентрация ионов первого типа будет преобладать при растворении PbCl_2 в большом избытке Pb^{++} , например $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, а концентрация ионов второго типа в большом избытке Cl^- , например KCl. Изучение поглощения PbCl_2 обнаружило присутствие именно PbCl^+ в том большем количестве, чем больше прибавка перхлората свинца. Сопоставление разных кривых позволяло экстраполировать кривые поглощения чистого Pb^{++} и чистого PbCl^+ , из которых составляется суммарное поглощение. Имея эти кривые и сравнивая их с опытной, можно было найти относительное количество обоих ионов в разных растворах. Степень ассоциации Pb^{++} и Cl^- в PbCl^+ довольно велика, достигая 32% в 0,03 N растворе. Приблизительно такую же ассоциацию имеет и PbBr_2 и еще большую PbJ_2 , который в виду малой растворимости не удалось изучать при концентрациях, превышающих 0,001 N (ассоциация около 5%). Правильность сделанных вычислений подтверждается наилучшим образом тем, что найденные концентрации отлично подчиняются закону действия масс. Другим подтверждением этой правильности служит совпадение коэффициентов активности и криоскопических данных, поправленных на такую ассоциацию, с теми, которые дает теория Дебая-Гюккеля.

Позднее Фромгерц^[11] изучил ряд других солей. Галоидные соединения кадмия дают также признаки ассоциации, повидимому, типа CdCl^+ в согласии со старыми данными Гитторфа, полученными из чисел переноса. Галоидные соли Hg^{++} , которые по всем признакам являются и всегда считались средними электролитами, дают, кроме полос, Hg^{++} , также и полосы недиссоциированных молекул, даже при больших разбавлениях. При прибавлении галоидных солей щелочных металлов появляются новые полосы поглощения, принадлежащие, очевидно, комплексным ионам, существование которых всегда считалось достоверным.

Шейбе^[12] сделал измерения над галоидными солями щелочных и щелочноземельных металлов, которые Фромгерц затем продолжил до очень высоких концентраций (до $10/1$ N). Эти типичные сильные электролиты не обнаружили никаких признаков ассоциации или неполной диссоциации.

Таким образом, если не считать азотной кислоты и ее солей, занимающих и в других отношениях обособленное положение среди остальных сильных электролитов, признаки ассоциации ионов удалось обнаружить достаточно достоверно

лишь в тех случаях, в которых такая ассоциация и раньше считалась несомненной, — в заведомо слабых электролитах, какими являются галоидные соли Hg^{++} , и в известных своей склонностью к комплексообразованию солях Cd^{++} . Наблюдения Фромгерца над галоидными солями свинца подтверждают наличие двух ступеней диссоциации в последних, что, разумеется, не стоит в противоречии с гипотезой полной диссоциации сильных электролитов. Отсутствие этих двух ступеней, наоборот, было бы очень неожиданным.

Подводя итог, можно сказать, что собранный до сих пор материал в области поглощения растворами сильных электролитов говорит, скорее, в пользу полной диссоциации их, чем против нее, как это иногда думают.

По поводу этого метода, вообще, следует отметить, что в принципе он сам по себе не может дать однозначного разрешения вопроса. Так же как и в рефракции, мы не имеем возможности изолировать эффекта комплексообразования от эффекта взаимной деформации ионов и растворителя, а невозможность получения сколько-нибудь точных кривых поглощения в твердом состоянии делают этот метод еще более спорным, чем рефракцию. Следует также упомянуть, что если приписать аномалии в кривых азотной кислоты и ее солей, найденные Гальбаном, целиком ассоциации, то не останется места для эффекта деформации, с несомненностью констатированного, как указывалось, тем же Гальбаном.

ИНФРАКРАСНЫЕ И РАМАН-СПЕКТРЫ

В то время как спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях отражают изменение структуры и энергетических уровней внешних электронных оболочек атомов, молекул и ионов, инфракрасные ротационные и колебательно-ротационные спектры отражают структуру и изменение энергетических уровней молекул в целом. Деформирующие влияния на них меньше отражаются, и изучение этих спектров позволяет в принципе значительно легче расчленить поведение растворителя и каждого рода растворенных частиц. Эти спектры дают непосредственное указание на наличие в растворе того или другого рода растворенных частиц, а их изменение — на деформацию одних из этих частиц другими. Однако измерение инфракрасных спектров не достигло еще той точности, которая позволяла бы решать поставленные выше проблемы. Наоборот, раман-спектры обещают стать самым важным методом изучения растворов электролитов, и полученные за 4 года результаты уже дают довольно ясную картину. Раман-спектры можно коротко охарактеризовать как проекцию инфракрасных

спектров в видимую область, что чрезвычайно облегчает изучение последних и увеличивает точность этого изучения.

Комбинационное рассеяние, получившее наименование раман-эффекта, было одновременно открыто Г. С. Ландсбергом с Л. О. Мандельштамом^[43] и Раманом^[44]. Состоит оно в том, что свет, рассеянный от различных веществ, обнаруживает, кроме линий, принадлежащих самому источнику света, также новые линии, зависящие от строения рассеивающей среды. Если источником света является монохроматическое излучение с квантом $h\nu_0$, а собственные частоты рассеивающих частиц равны $\nu_1, \nu_2, \dots$, то при рассеянии часть энергии света расходуется на возбуждение рассеивающих частиц, что уменьшает его квант и вызывает появление в спектре рассеяния новых линий, смещенных в сторону длинных волн с квантами $h(\nu_0 - \nu_1), h(\nu_0 - \nu_2), \dots$ (стоксовы линии). Другая часть квантов излучения, наоборот, увеличивается вследствие прибавления к ним квантов возбужденных частиц рассеивающего вещества, что ведет к появлению новых линий с частотами $h(\nu_0 + \nu_1), h(\nu_0 + \nu_2), \dots$, смещенных в сторону коротких волн (антистоксовы линии). В результате, наряду с основным спектром источника излучения, появляется в рассеянии система линий, симметрично расположенных относительно основных, совокупность которых и образует раман-спектр. Механизм передачи такого возбуждения еще не совсем ясен, но приведенная выше общая схема может считаться вполне достоверной. Собственные частоты $\nu_1, \nu_2, \dots$ отвечают тем, которые образуют инфракрасные спектры, и промер положения раман-линий относительно линий источника рассеяния дает возможность обычными спектральными методами и с обычной для них точностью найти структуру этих инфракрасных спектров. Следует, впрочем, иметь в виду, что не все частоты инфракрасных спектров активны в рассеянии, равно как то, что не все раман-линии имеют свои аналоги в инфракрасной области. Поэтому совокупное применение обоих методов оказывается часто необходимым.

Вероятность встреч, ведущих к комбинационному рассеянию, невелика, и поэтому раман-линии мало интенсивны, особенно антистоксовы, в виду сравнительно малого числа возбужденных частиц. Это важное препятствие не позволяет обнаружить раман-спектры для веществ, присутствующих в очень малых концентрациях, и затрудняет пользование спектральными приборами очень большой разрешающей силы, которые мало светосильны. Экспозиция при применении последних достигает десятков часов. Поэтому тонкие структуры и очень точные промеры раман-линий осуществлены до сих пор лишь в отдельных случаях. Можно, однако, не сомневаться, что эти трудности будут

в близком будущем преодолены. Надо также отметить, что размытость основной линии вследствие долгих экспозиций не допускает до сих пор систематического изучения чисто ротационных спектров, собственные частоты которых очень малы, так что соответствующие раман-линии непосредственно прилегают к возбуждающим. Изучение раман-спектров ограничено, таким образом, в большинстве случаев колебательно-ротационными частотами. Надо иметь в виду, что последние отсутствуют в атомах и их ионах, которые вообще не дают раман-спектров.

Раман-спектры растворов электролитов были за 4 года предметом довольно подробного исследования. Наиболее существенные работы в этой области реферированы в следующей статье Н. С. Филипповой в этом журнале, здесь же мы остановимся на главнейших выводах в плоскости проблемы, затронутых в настоящем обзоре. Бинарные сильные электролиты с одноатомными ионами ни разу не обнаружили раман-линий и в соответствии с тем, что в комбинационном рассеянии участвуют лишь молекулы, отсутствие этих линий подтверждает полную диссоциацию. Сульфаты дают лишь частоты, отвечающие ионам, но не частоты, отвечающие недиссоциированным молекулам, что также соответствует полной диссоциации. Наоборот, слабые электролиты всегда обнаруживают, на ряду с линиями своих ионов, также и линии, характерные для соответствующих недиссоциированных молекул. В растворах HgCl_2 и $\text{Hg}(\text{CN})_2$ Будворт в очень светосильном приборе наблюдал линии молекул даже при разбавлении в 0,2 N, когда их концентрация не превышает 0,1 N. Зато сильные электролиты не обнаружили таких линий даже при концентрациях выше $\frac{10}{1}$ N, где ассоциация в 1% была бы достаточной для получения концентрации недиссоциированных молекул в 0,1 N. Изложенные данные являются важным и убедительным доводом в пользу полной (или, во всяком случае, практически полной) диссоциации сильных электролитов в растворе.

Следует, однако, отметить несколько исключений; к ним относятся, прежде всего, те же растворы азотной кислоты, которые ведут себя обособленно, как мы видели, и в ультрафиолетовом поглощении. Чистая кислота и ее растворы дают характерные раман-линии, не имеющиеся в растворах нитратов и исчезающие при разбавлении. Их, повидимому, следует приписать какому-то комплексу, в согласии с результатами Гальбана. Попытка Рао по соотношению интенсивностей при разбавлении судить о степени диссоциации азотной кислоты, приводит к совершенно неправдоподобным результатам (в два раза большая диссоциация, чем по Аррениусу). Данные Рао, вообще, с разных сто-

рон оспаривались и не могут служить базой для общих заключений.

Обособленно себя ведет также и серная кислота, помимо обоих своих ионов HSO_4^- и SO_4^{--} , обнаруживающая в очень концентрированных растворах линии, исчезающие с разбавлением, которые следует приписать недиссоциированным молекулам или какому-то комплексу. На основании этих исключений в обоих случаях относящихся к электролитам, которые в чистом виде мало полярны, было бы преждевременно делать заключения о диссоциации растворов вообще.

В итоге можно констатировать, что изучение раман-спектров растворов электролитов дает довольно определенные доводы и пользу полной диссоциации, по крайней мере, в тех границах, в которых еще могут быть обнаружены раман-линии (примерно, до ассоциации в 1%).

Инфракрасные спектры, в общем и целом, подтверждают те результаты, которые были получены с помощью раман-эффекта. Соли, принадлежащие к сильным электролитам, дают характерные частоты, отвечающие их ионам и сохраняющиеся также и в растворах. Частоты, которые можно было бы приписать недиссоциированным молекулам в инфракрасных спектрах также не обнаруживаются ^[45]. Как и в случае раман-спектров, довольно сложную картину дает серная кислота. Зато азотная кислота не занимает здесь того обособленного положения, которое мы констатировали у нее для раман-спектров и ультрафиолетового поглощения, что лишний раз подтверждает, насколько правильно было бы обобщать этот пример ^[46].

Растворы электролитов, помимо раман-линий ионов и растворенных молекул, обнаруживают, конечно, и раман-спектр растворителя. К сожалению, именно вода и спирты, являющиеся обычными растворителями для электролитов, имеют не совсем определенное и довольно сложное строение раман-спектров, состоящих, например у воды, из размытых полос, структура которых не совсем ясна, несмотря на многие работы, посвященные их изучению ^[47]. Можно было с несомненностью констатировать сильное влияние прибавления электролитов на раман-спектр воды при достаточно большой их концентрации ^[48]. Это влияние, в общих чертах, сходно с действием нагревания и состоит в том, что полосы воды становятся более резкими и сдвигаются в сторону коротких волн, что отвечает укреплению связи. Такие же изменения обнаруживают и инфракрасные спектры воды, как показали Ангстрем и др. ^[49]. Впрочем, в инфракрасных спектрах гораздо труднее разделить изменение частот воды от изменения их у растворенных веществ, чем в раман-спектрах. Эти наблюдения с очевидностью подтверждают, что при изучении деформации ме-

тодами рефракции непременно должно быть учтено деформирующее действие ионов на воду, что и пытался сделать Фаянс, руководясь косвенными признаками.

Можно также с несомненностью констатировать изменение положения раман-линий самого растворенного вещества при изменении его концентрации. Герлах^[50] нашел для нитратов сдвиги в сторону длинных волн при увеличении разбавления; такие же сдвиги были обнаружены Клизи и Эллисом^[51] для KCl, NaOH и KOH и Клизи и Шпеция^[52] для серной кислоты. Наблюдаются они и для инфракрасных спектров. Эти сдвиги формально могут быть истолкованы как ослабление межуатомных связей. Действительно, согласно известной зависимости Кольрауша и Дадье^[53], частота ν собственного колебания и квазиупругая сила связи K между атомами в молекуле связаны между собой в первом приближении соотношением: $\nu = a \sqrt{\frac{K}{m}}$, где m — средняя масса

обоих атомов. Уменьшению ν отвечает, очевидно, уменьшение K , т. е. ослабление связи. Однако попытки количественно подойти к влиянию полей одних частиц на другие, исходя из наблюдаемых сдвигов собственных частот и раман-линий, не дали еще ощутимых результатов^[54]. Между тем, именно этот путь кажется наиболее эффективным для подведения количественного фундамента под работы Фаянса в области деформации электронных оболочек и под материал, даваемый изучением спектров поглощения. Такого фундамента недостает для того, чтобы из этих работ сделать окончательные выводы о полноте диссоциации, что возможно лишь после расчленения эффекта взаимодействия ионов друг с другом от эффекта действия их на растворитель и, обратно — растворителя на ионы.

ИТОГИ

Недостаточно разработанная теория и, особенно, отсутствие критериев, позволяющих то или другое свойство приписать целиком молекуле, не несущей свободных зарядов, или целиком иону, — все это, как мы видели, не позволяет еще решить с полной достоверностью вопроса о состоянии сильных электролитов в растворе и о том, насколько правильна гипотеза их полной диссоциации при любых концентрациях. Общее рассмотрение материала, изложенного в этом обзоре, однако, делает такую полную диссоциацию очень вероятной и, скорее, говорит за нее, чем против.

В связи с этим уместно коротко остановиться на других методах, при помощи которых пытались подойти к разрешению рассматриваемой задачи. Теория Дебая-

Гюккеля приводит к количественным зависимостям, которые могут быть проверены непосредственными измерениями. Эти зависимости давали бы для сильных электролитов заметное расхождение с опытом в случае, если бы лежащая обычно в основе их предпосылка полной диссоциации была неправильной. Проверка на осмотических коэффициентах и коэффициентах активности, находимых из криоскопии, из измерения депрессии, из измерения электродвижущих сил и растворимостей — всегда может быть приведена в согласие с теорией, если соответствующим образом подобрать один, а при высоких концентрациях — два числовых параметра, которым обычно приписывают физический смысл величины радиуса ионов и коэффициента, определяющего изменение диэлектрической постоянной растворителя с концентрацией. Если бы можно было независимым путем находить эти константы и показать, что их величины, действительно, отвечают тем, которые удовлетворяют приведенным опытным данным, то задача проверки теории была бы решена. На самом деле, таких путей нет, а второй параметр, вводимый для более высоких концентраций, неясен и по самой своей физической природе. Приходится обычно довольствоваться совпадением порядка величин. Это совпадение не всегда удается установить, но в таких случаях обычно удается его достигнуть путем применения, разработанного Гронвалем, Мя-Мером и Зендведом ^[29] более точного расчета, сравнительно с предложенным Дебаем и Гюккелем.

Большую загадку представляли теплоты разбавления, которые часто уже при сравнительно невысоких концентрациях — отрицательны, что резко противоречит теории Дебая в ее первоначальной форме. Однако в то время как одни во главе с Нернстом ^[3] толкуют эти противоречия в направлении неполной диссоциации, было показано с разных сторон, что появление отрицательных теплот возможно и при полной диссоциации вследствие факторов, не нашедших себе отражения в первоначальных слишком приближенных формулах ^[55].

В области электропроводностей, изучение которых послужило главным фундаментом классической теории Аррениуса, повторяется в общих чертах то же самое: можно получить во всех случаях совпадение с опытом, подбирая соответствующим образом одну или две константы, входящие в уравнения Дебая-Гюккеля. Одно время возлагали большие надежды на изучение недавно открытых нарушений закона Ома в очень сильных полях (эффект Вина) и в полях очень высоких частот (эффект Дебая-Фалькенгагена). Из теории Дебая-Гюккеля следует, что в обоих случаях эквивалентная электропроводность должна

возрастать, достигая в пределе величины, отвечающей обычной электропроводности раствора при бесконечном его разведении, когда перестают действовать междоузельные электрические силы. Если это на опыте подтвердится, то, значит, изменение электропроводности с разбавлением можно целиком отнести за счет изменения действия этих сил с расстояниями, не прибегая по примеру Аррениуса к неполной диссоциации. В общем и целом это подтверждается на эффекте Вина, однако экспериментальные трудности еще не настолько преодолены, чтобы можно было констатировать влияние небольшого количества недиссоциированных молекул, даже если бы они фактически присутствовали. Еще больше это можно сказать про второй эффект, который не удавалось до сих пор измерять достаточно точно. Да и самый материал до сих пор довольно скуден. Недавно Вин^[6] указал на ненормально большой рост эквивалентной электропроводности с разбавлением у слабых электролитов и приписал это добавочной диссоциации в сильных полях. Такой же характер этот эффект имеет, например у LiBr , из чего Вин заключает о далеко неполной диссоциации последнего. Как мы видели, для этого электролита меньше всего можно ожидать заметных концентраций недиссоциированных молекул. Об этом с полной определенностью свидетельствуют и раман-эффект и спектры поглощения; таким образом, причина указанного явления, несомненно, лежит в другом.

Подводя итог, можно констатировать, что и в других направлениях, кроме оптического изучения, не было найдено достаточных данных для отказа от гипотезы полной диссоциации, которая продолжает и сейчас оставаться наиболее правдоподобной для растворов сильных электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye u. E. Hückel, *Phys. Ztschr.*, 24, 185 (1923); см. также Б. Н. Финкельштейн, *Усп. физ. наук*, 7, 350 (1927) и *Труды V физ.-хим. конференции* (1930).
2. N. Bjerrum, *Det. Kgl. Dansk. Vid. Selskab.*, VII, Nr. 9 (1926).
3. W. Nernst, *Ztschr. f. Elektroch.*, 33, 428 (1927). *Ztschr. f. phys. Chem.*, 133, 237 (1927).
4. М. А. Рабинович, *Укр. хим. ж.*, 3, 257 (1927).
5. M. Wien, *Phys. Ztschr.*, 32, 545 (1931).
6. P. Debye, *Полярные молекулы*, Гиз. (1931)
7. K. Fajans u. Joos, *Ztschr. f. Physik*, 23, 1 (1924); K. Fajans, *Усп. физ. наук*, 5, 294 (1925); *Ztschr. f. phys. Chem.*, 130, 721 (1927); *Ztschr. f. Elektroch.*, 34, 502 (1928); K. Fajans, H. Kohnen u. W. Geffcken, *ibid.*, 34, 1 (1928).
8. M. Born u. W. Heisenberg, *Ztschr. f. Physik*, 23, 388 (1924).

9. K. Fajans u. Joos l. c. [7].
10. A. Heidweiller, Phys. Ztschr., 26, 526 (1925).
11. Atanas, Phys. Rev., 36, 1232 (1930).
12. P. P. P. P. P. Proc. Cambr. Phil. Soc., 26, 542 (1930).
13. J. G. Kirkwood, Phys. Ztschr. 3, 57 (1932).
14. J. G. Kirkwood, ibid., 33, 257 (1932).
15. Wasastjerna. Diss. Helsingf. 1920 (числа в Tables Annuelles V, 355); Ztschr. f. phys. Chem., 101, 193 (1922).
16. L. c. [7], затем K. Fajans, Trans. Farad. Soc., 23, 357 (1927); Wulff; Ztschr. f. Elektroch., 34, 611 (1928); K. Fajans, Höllermann, Shibata u. Kohner, Ztschr. f. phys. Chem. (B), 13, 338, 347 и 354 (1930). см. также [7] и [18].
17. W. Geffcken, Ztschr. f. phys. Chem. (B), 5, 81 (1929); H. Kohner, ibid. (B), 1, 427 (1928); W. Geffcken u. Kohner, ibid. (B), 1, 453 (1928).
18. K. Fajans u. H. Kohner, ibid. (A), 147, 241 (1930).
19. Например, E. Lange, Phys. Ztschr., 29, 760 (1928); K. Fajans, l. c. [7] (1927).
20. L. c. [6], стр. 107, и A. Gyemant, Phys. Ztschr., 29, 289 (1928).
21. K. Fajans, Trans. Farad. Soc., 23, 357 (1927).
22. E. Schreiner, Ztschr. f. phys. Chem., 133, 421 и 461 (1928).
23. K. Fajans, l. c. [7] (1928).
24. W. Geffcken, Naturwiss., 19, 321 (1931).
25. А. Бродский и Ж. М. Шершевер, Ж. физ.-х., 2, 303 (1931).
26. Сообщение на VII физ.-хим. конференции в Ленинграде в 1931 г.
27. E. Lange u. J. Meissner, Phys. Ztschr., 30, 670 (1929).
28. M. Born, Ztschr. f. Physik, 1, 221 (1920) и Ztschr. f. Elektroch., 26, 401 (1920).
29. T. H. Gronwall, V. La Mer u. K. Sandved, Phys. Ztschr., 29, 358 (1928).
30. V. La Mer a. Parks, J. Am. Chem. Soc., 53, 2040 (1931).
31. V. La Mer a. Cowpertwaite, ibid., 53, 4333 (1931).
32. H. v. Halban, Ztschr. f. Elektroch., 34, 489 (1928).
33. N. Bjerrum, Ztschr. f. anorg. Chem., 63, 140 (1909).
34. H. v. Halban u. Eisenbrandt, Ztschr. f. phys. Chem., 132, и 431 (1928).
35. Mecke u. Ley, ibid., 11, 385 (1924).
36. N. Bjerrum, Ztschr. f. Elektroch., 24, 321 (1918).
37. См. также Scheibe, Berichte, 59, 1321 (1921).
38. A. Hantzsch, Ztschr. f. Elektroch., 29, 221 (1923); 30, 194 (1924).
39. H. Fromherz u. Kun Hou Lih, Ztschr. f. phys. Chem. (A), 153, 321 (1931).
40. J. Koch u. Pohl, Ztschr. f. Physik, 57, 638 (1929).
41. H. Fromherz, Ztschr. f. Elektroch., 37, 553 (1931).
42. G. Scheibe, Ztschr. f. Elektroch., 34, 497 (1928) и Ztschr. f. phys. Chem. (B), 5, 335 (1929).
43. Г. Ландсберг и Л. Мандельштам, Naturwiss., 16, 551 (1928).
44. C. V. Raman, Ind. J. of Phys., 11, 1 (1923).
45. Литературу см. у J. Lecompte, Le Spectre Infrarouge, p. 154—158 и 234—240 (1928) и Cl. Schaeffer u. F. Matossi, Das Ultrarot-Spektrum, S. 369 (1930).
46. K. Angström, Phys. Rev., 3, 47 (1914).
47. A. Dadiou u. F. Kohlrausch, Naturwiss., 17, 625 (1929); E. H. L. Meyer, Phys. Ztschr., 30, 170 (1929); 31, 509, 510, 699 (1930); H. H. Hulubei et Cauchois, Compt. Rend., 192, 1641 (1931); 194, 1474 (1931); Cabannes et Rousset, ibid., 194, 708 (1932) и др.
48. W. Gerlach, Phys. Ztschr., 31, 693 (1930); R. Rao, Proc. Roy. Soc., 127, 279 (1930); и др.

49. K. Angström, l. c. [46]; A. S. Guy, E. J. Schaeffer u. H. C. Jones, Phys. Ztschr., 14, 278 (1913).
50. W. Gerlach, Ann. d. Phys. (5), 5, 196 (1920).
51. Kinsey a. Ellis, Phys. Rev., 36 609 (1930).
52. Nisi, Proc. Acad. Tokyo, 5, 407 (1929), цит. по Ph. Ber. (1930), 666; Speccia, Linc. Rend., 13, 754 (1931). цит. отсюда же (1911).
53. A. Dadiou u. F. Kohlrausch, Berichte, 63, 251 (1930).
54. Kastler, Compt. Rend., 192, 1032 (1931); 194, 858 (1932); и др. См., например, А. И. Бродский, Труды V физ.-хим. конференции, стр. 78 (1930).