

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
И ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ

В. К. Семенченко

§ 1. Классическая теория растворов электролитов, созданная вант-Гоффом, Аррениусом, Оствальдом и Нернстом, основывалась на понятии о степени диссоциации. С точки зрения этой теории осмотическое давление, электропроводность и многие другие свойства растворов электролитов определялись степенью диссоциации их молекул. Как известно, в самом начале своего развития классическая теория наткнулась на затруднение, долгое время казавшееся непреодолимым. Это затруднение заключалось в неприменимости так называемого закона разведения Оствальда к растворам наиболее типичных электролитов. В 1907 г. два исследователя: работавший в Австралии английский физик Сэзерлэнд⁴⁸ и американский физико-химик Льюис²⁶ заложили независимо друг от друга принципиальные основы современной физической теории растворов. Сэзерлэнд исходил из предположения, что растворенный электролит независимо от концентрации и растворителя диссоциирован нацело. Изменения электропроводности, наблюдаемые при увеличении концентрации, получаются благодаря возрастанию электростатического поля ионов внутри раствора и его тормозящему действию. Индивидуальная подвижность каждого иона зависит не только от его собственных свойств, но и от свойств окружающего его растворителя. Это влияние растворителя заключается в том, что каждый ион поляризует окружающий его растворитель. Эта поляризация возникает не мгновенно, поэтому, когда ион приходит в движение, находящийся позади него растворитель не успевает еще деполаризоваться, в то время как растворитель впереди его не успевает, наоборот, поляризоваться. Притягивающее действие поляризованного растворителя тормозит движение иона. Чем больше диэлектрическая постоянная растворителя и чем меньше радиус иона, тем сильнее это действие. Как мы увидим, физический смысл современной теории электропроводности растворов, развитой Дебаем и Гюк-

кем, и теории подвижности ионов Борна весьма близок, если ни тождествен, с физическим содержанием работы Сэзерлэнда. Идея Льюиса относилась к термодинамике растворов электролитов. Он указал, что, вместо того чтобы пытаться добиться согласия термодинамических формул с опытом, вводя в них новый член, характеризующий взаимодействие молекул, можно, сохранив формулы термодинамики идеальных систем, придать новый смысл входящим в них величинам. А именно, он предложил заменить основную независимую переменную химической термодинамики — концентрацию — величиной, которую он назвал активностью. Активность является эффективной концентрацией; иначе говоря, концентрацией такого раствора, который, если бы законы термодинамики идеальных систем были верны и для реальных, обладал бы такими же свойствами, как данный реальный раствор. В настоящее время идея Льюиса получили и чисто физическую интерпретацию, благодаря которой удалось выявить законы, связывающие эффективную концентрацию, активность, с обычной аналитической концентрацией. Однако здесь мы не будем останавливаться на теории активности, поскольку она приложима только к состояниям термодинамического равновесия, а задачей настоящей статьи является изложение современной теории электропроводности и вязкости растворов, процессов, относящихся к неравновесным состояниям. Основным понятием, которое в современной теории растворов играет такую же роль, как понятие о степени диссоциации в классической теории, является представление о потенциальной энергии раствора. Нужно при этом заметить, что представления о степени диссоциации во многих случаях являются еще полезными. Правда, в первые годы развития физической теории растворов многие авторы, например Бьеррум², поддерживали точку зрения Сэзерлэнда о полной диссоциации сильных электролитов во всех случаях. Однако работы последних лет, относящиеся, главным образом, к изучению оптических свойств растворов, показали, что в некоторых случаях увеличение концентрации раствора приводит к появлению недиссоциированных молекул. В той области концентрации, к которой применимы результаты электростатической теории растворов (приблизительно до 0,03 моля для одновалентных и 0,0005 — для двухвалентных электролитов), диссоциацию можно считать практически полной. Попытки вычисления потенциальной энергии раствора делались многими исследователями, но никому, кроме Дебая и Гюккеля и их последователей, не удалось получить таких сравнительно простых результатов и применить их к такому широкому кругу вопросов. Из более ранних работ наиболее интересными

являются работы Кьеллина²⁵, Мильнера³², Гоша¹⁹ и П. Герца²⁰. Распространению идей Мильнера помешал необычайно громоздкий метод вычисления; рассуждения Гоша содержат принципиальную ошибку. Сущность этой ошибки заключается в том, что Гош исходит из предположения о сохранении ионами в растворе того же расположения, которое они имеют в кристаллической решетке соответствующих солей. Движение ионов Гош совершенно не учитывает, поэтому у него потенциальная энергия раствора зависит от температуры только через диэлектрическую постоянную растворителя, которая, как известно, является функцией температуры. В кристаллах силы, действующие между ионами, настолько громадны, что, даже совершенно пренебрегая движением ионов, можно, как это показали работы Маделунга, Борна и их учеников, получить хорошие результаты. В растворах, во-первых, расстояния между ионами гораздо больше, чем в кристаллах, во-вторых, растворитель значительно ослабляет электростатические силы, действующие между ионами. Поэтому теория Гоша является грубым приближением, неправильным и принципиально и практически. Работа П. Герца, посвященная электропроводности растворов, дает очень хорошие результаты, не вызывающие никаких сомнений в своих принципиальных основах. Ее малую популярность можно объяснить только ее сложностью. Рихард Лоренц²⁸ и его сотрудники проверили правильность формулы П. Герца на большом экспериментальном материале.

В основе теории Дебая и Гюккеля¹⁰ лежит определенное представление о структуре растворов электролитов, с изложения которого мы и начнем. Гош предполагал, что кристаллическая решетка сохраняется в растворе; ее существование обуславливается тем, что соответствующая ей потенциальная энергия является минимальной. Характерной чертой расположения ионов в кристалле, независимо от типа кристаллической решетки, является окружение любого иона ионами противоположного знака. Дебай и Гюккель предполагают, что эта наиболее важная и существенная особенность ионных решеток сохраняется и в растворе, но с двумя оговорками: во-первых, благодаря высокой подвижности ионов их расположение соответствует наиболее высокой степени симметрии — сфере; во-вторых, это расположение является не постоянным, а существует скорее как некоторое среднее по времени. Выясним это несколько подробнее. Существование вблизи каждого иона некоторого избытка ионов противоположного знака является следствием действия электростатических сил, которые притягивают проходящие вблизи ионы противоположного знака и отталкивают одноименные; при отсутствии этих сил ионы были

бы распределены совершенно равномерно. Если бы мы описали вокруг иона сферу небольшого радиуса и вообразили себе наблюдателя, способного видеть ионы, попадающие в эту сферу, и записывающего число ионов противоположного и одинакового знака, проходящих через нее в единицу времени, то этот наблюдатель в большинстве случаев насчитал бы избыток ионов противоположного знака. Такой же результат мы получили бы и в том случае, если бы нам удалось снять моментальный снимок со всего раствора: вокруг большинства ионов имела бы, как говорит Дебай, „ионная атмосфера“ из ионов противоположного знака. К сожалению, благодаря малой чувствительности наших пластинок, мы не можем получить моментальную рентгенограмму раствора электролита. Попытки обнаружить „статистическую решетку“ в растворах электролитов дали отрицательный результат и показали, что „ионная атмосфера“ весьма далека от истинной кристаллической решетки*.

Даже наличие такой „статистической решетки“ дает начало полю значительной силы. Потенциальная энергия иона в этом поле зависит, как показали Дебай и Гюккель, от концентрации раствора, валентности находящихся в нем ионов, диэлектрической постоянной раствора и температуры. Математически эта зависимость выражается следующим образом:

$$u_i = - \frac{e^2 z_i^2}{D} \frac{x}{1 + ax}; \quad x = \sqrt{\frac{4\pi}{DKT} \sum n_i z_i^2}, \quad (1)$$

u_i обозначает здесь потенциальную энергию иона, e — заряд электрона, z — валентность иона, D — диэлектрическую постоянную растворителя, $K = 1,346 \cdot 10^{-16}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, n_i — число ионов в одном кубическом сантиметре, a — константа порядка радиуса иона, характеризующая то наименьшее расстояние, на которое ионы могут подходить друг к другу. Величина a не является индивидуальной константой, характеризующей данный ион; ее можно скорее рассматривать как некую константу, дающую среднюю характеристику размеров всех ионов, входящих в состав ионной атмосферы, и показывающую нам, как велико в среднем то расстояние, на которое могут сближаться ионы в данном растворе. Поэтому константа a должна изменяться для одного и того же электролита в присутствии различных электролитов, что и наблюдается на самом деле. При малых концентрациях можно пренебречь в знаменателе величиной ax срав-

* Подобная попытка была сделана автором настоящего обзора совместно с Ю. П. Симановым (не опубликовано).

нительно с единицей; тогда получается приближенное значение u , имеющее вид:

$$u_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D}, \quad z = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D} \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DKT} \sum n_i z_i^2}. \quad (1')$$

Эти два выражения потенциальной энергии и являются той основой, на которой Дебай, Гюккель и их последователи построили всю термодинамику разбавленных растворов электролитов, удачно разрешив те вопросы, которые являлись камнем преткновения для классической теории растворов. Однако мы не будем останавливаться здесь на этом цикле работ, достаточно полно освещенном в русской литературе*, а изложим только теоретические и экспериментальные работы по электропроводности растворов, относящиеся, главным образом, к недавнему времени.

§ 2. Электропроводность растворов является едва ли не наиболее точно и подробно изученным их свойством. Сравнительно большая точность и легкость ее изучения уже давно привлекали огромное количество исследователей, накопивших громадный экспериментальный материал. Однако, несмотря на это, до сих пор некоторые явления, связанные с электропроводностью, остаются непонятыми и необъясненными теоретически. Даже чрезвычайно сложная в математическом отношении современная теория электропроводности дает количественные законы, применимые лишь в области наиболее разведанных растворов. Впрочем, нужно отметить, что с теоретической стороны явления электропроводности растворов представляют собой один из самых сложных вопросов теории растворов. Дело заключается в том, что здесь мы встречаемся с неравновесным состоянием, к которому неприменимы общие законы термодинамики. Поэтому изучение электропроводности является весьма неудачным методом разыскания общих законов, которым подчиняются растворенные вещества. Одной из заслуг теории активности является перенесение внимания исследователей на равновесные состояния. Плодотворность изучения равновесных состояний сейчас же подтвердилась открытием Льюисом и Рэнделлом закона ионной силы, в то время как многолетние труды целых поколений исследователей в области электропроводности растворов дали очень мало в отношении количественных закономерностей.

Рассмотрим физическую картину, математическую интерпретацию которой представляют уравнения электропроводности. Мы уже говорили о том, что в ионном растворе,

* „Успехи физических наук“ за 1927 и 1928 гг. и глава VI в книге „Молекулярные силы и их электрическая природа“.

находящемся в состоянии термодинамического равновесия, в среднем существует некоторое кристалло- или, правильное, решеткообразное расположение ионов. Это расположение напоминает расположение, существующее в кристалле в том отношении, что вокруг каждого иона имеется некоторый избыток ионов противоположного знака, образующих нечто подобное антуражу кристаллических решеток (рис. 1). Наличие этого избытка, „ионной атмосферы“, по обозначениям Дебая и Гюккеля, является причиной появления потенциальной энергии, вызывающей отклонения от простых законов идеальных систем. Те состояния, которые мы называем равновесными, характеризуются тем, что образование ионной атмосферы уже закончилось. Если же раствор находится в неравновесном состоянии, например на него действуют какие-либо электрические силы или концентрация его изменяется в каком-либо направлении, наконец, в нем происходят химические реакции, изменяющие число ионов определенного сорта, то

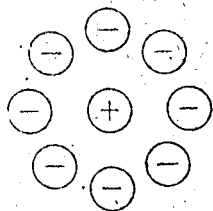
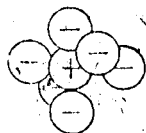


Рис. 1.

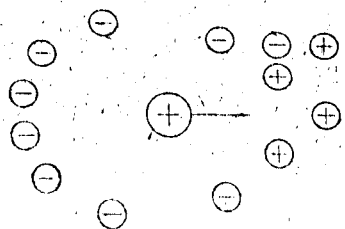


Рис. 2.

возникают силы, стремящиеся разрушить ионную атмосферу. Будет ли ионная атмосфера действительно разрушена или она подвергнется только каким-нибудь изменениям, зависит от интенсивности действующих сил и времени, необходимого для ее образования. Величина, характеризующая время образования ионной атмосферы, называется

временем релаксации (это — время, за которое плотность ионной атмосферы уменьшается вдвое). Она играет важную роль в теории тех происходящих в растворах процессов, которые протекают во времени, как, например, электропроводность, диффузия и т. п. В сущности все разыгрывающиеся при этом явления сводятся к борьбе сил двух видов: одних, стремящихся разрушить ионную атмосферу, других — способствующих ее образованию. Заметим, что в случае победы сил, первого рода внутренние, вызываемые ионной атмосферой, силы исчезнут и раствор по своим свойствам станет подобным идеальному.

После этих общих замечаний, приложимых ко всем неравновесным состояниям и процессам в растворах, мы

остановимся подробнее на картине самой электропроводности. Наложение внешнего электрического поля погруженных в раствор электродов вызывает появление новой силы, стремящейся двигать все минус-ионы в одну и все плюс-ионы в другую сторону. Благодаря этому все ионы смещаются из центра своих ионных атмосфер (рис. 2). Попавший в новое место ион стремится образовать вокруг себя новую ионную атмосферу. Но образование и разрушение ионной атмосферы требуют известного времени. Если ион пробудет некоторое время в определенном месте раствора, то вокруг него может образоваться более или менее законченная ионная атмосфера; когда он уйдет от туда, пройдет некоторое время, прежде чем эта атмосфера окончательно разрушится. При движении иона под действием электрического поля позади иона всегда будет находиться еще не успевшая разрушиться часть ионной атмосферы, а впереди — только начинающая образовываться. Если вспомнить, что характерным признаком ионной атмосферы является избыток ионов противоположного знака, то ясно, что со стороны остатков ионной атмосферы, находящихся позади иона, будет действовать на ион сила, противоположная направлению его движения. Возникновение этой силы связано с конечностью того промежутка времени, который требуется для образования атмосферы и которое, как мы уже говорили, называется временем релаксации; поэтому и самая сила носит название релаксационной силы. Эта сила X_r равна:

$$X_r = - \frac{e^2 z_1 z_2}{3DKT} \frac{qx}{1 + \sqrt{q}} X; \quad q = \frac{\frac{z_1}{\rho_1} - \frac{z_2}{\rho_2}}{(z_1 + z_2) \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right)}, \quad (2)$$

X — напряжение внешнего поля, ρ_1 и ρ_2 обозначают здесь постоянные, характеризующие сопротивление, испытываемое ионом данного вида при движении в растворителе, остальные величины имеют прежние значения. Как видно из уравнения (2), релаксационная сила связана с плотностью ионной атмосферы, зависящей от концентрации электролита и характеризуемой величиной x . Таким образом даже при отсутствии явлений молизации (соединения ионов в молекулы) увеличение концентрации раствора должно вызвать уменьшение его электропроводности. Дебай, Гюккель и Онзагер³⁵, переводя эту картину на язык уравнений, смогли вывести открытый ранее Кольраушем закон, по которому эквивалентная электропроводность является линейной функцией квадратного корня из концентрации. Впрочем, при выводе этого закона им пришлось учесть и другие силы, действующие на движущийся ион. Этими

силами являются, во-первых, сила сопротивления жидкости, зависящая от ее вязкости и размеров иона, а затем так называемая катафоретическая сила. Эта сила возникает благодаря увлечению растворителя движущимися в нем телами. Если бы число положительных и отрицательных ионов вокруг рассматриваемого нами иона было одинаково, то течения в окружающих его слоях жидкости, вызванные жидкостью, увлеченной окружающими ионами, скомпенсировали бы друг друга и на ион действовала бы только обычная сила трения. Но благодаря существованию ионной атмосферы ион окружен преимущественно ионами противоположного знака, движущимися под влиянием электрического поля в противоположную сторону. Поэтому вблизи него преобладают течения жидкости, имеющие направление противоположное направлению его собственного движения. Благодаря этому скорость иона относительно жидкости, в которой он находится, возрастает, вместе с этим возрастает и сила трения. Вот эта добавочная, присоединяющаяся к обычной силе трения растворителя сила и называется катафоретической силой; ясно, что она должна зависеть от концентрации электролита. Катафоретическая сила X_k будет равна:

$$X_k = -\frac{ez}{6\pi\tau} \times X, \quad (3)$$

τ — значение коэффициента внутреннего трения для данной жидкости, X — как и раньше, напряжение поля электродов.

В выведенное, таким образом, уравнение входит только одна эмпирическая постоянная, характеризующая сопротивление, которое ион испытывает при движении в данной жидкости. Если предположить, что ион имеет шарообразную форму, то можно из этой постоянной с помощью известного закона Стокса, по которому сила сопротивления f равна

$$f = 6\pi\eta r v = \rho v \quad (4)$$

(η — коэффициент вязкости жидкости, r — радиус шара, v — его скорость), вычислить радиус иона. Рихард Лоренц обратил внимание на то, что вычисленные таким образом радиусы не прямо, а обратно пропорциональны атомному номеру иона. Простейшие ионы, например металлические*, можно с большой степенью приближения считать шарообразными; этот взгляд подтверждается, как известно, и волновой механикой. Все имеющиеся в нашем распоряжении данные приводят к заключению, что геометрические размеры ионов, т. е. диаметры их внешних электронных оболочек, растут при увеличении атомного номера. Этот

* Правильнее те ионы, строение коих подобно строению атома водорода.

парадокс был разъяснен М. Борном⁶, который проанализировал более подробно движение иона в дипольной жидкости. Молекулы-диполи растворителя всегда ориентируются под влиянием поля иона, благодаря этому вокруг иона образуется дипольная атмосфера, состоящая из диполей, повернувшихся к иону своими противоположно заряженными концами. Эта дипольная атмосфера требует для своего образования и разрушения, так же как и ионная атмосфера и, вообще, всякое упорядоченное расположение молекул, определенного времени, времени релаксации. Поэтому, когда ион под влиянием внешнего поля приходит в движение, с дипольной атмосферой происходит то же самое, что с ионной: сзади иона дипольная атмосфера еще не успевает разрушиться, а спереди, наоборот, не успевает образовываться. Остатки дипольной атмосферы тянут ион назад (рис. 3) и этим замедляют его движение. Чем меньше ион, тем сильнее он притягивает окружающие диполи, тем сильнее будет тормозящее действие дипольной атмосферы. При вычислении радиусов по формуле (4) мы считаем силу сопротивления пропорциональной радиусу иона. Если учесть тормозящую силу диполь-

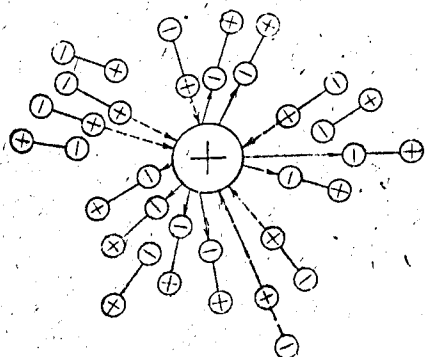


Рис. 3.

ной атмосферы, то, как показал Борн, получается увеличение вычисленных радиусов при увеличении атомного номера. Таким образом замеченный Лоренцом парадокс получает объяснение.

Суммируя все силы, действующие на ион, и учитывая, что при установившемся, т. е. происходящем с некоторой постоянной скоростью v , движении иона сумма всех сил должна равняться нулю, мы получим:

сила сопротивления жидкости + катафоретическая сила + релаксационная сила + сила внешнего поля = нулю, но сила сопротивления равна $= -\rho_0 v$; катафоретическая сила равна:

$$\frac{ez_1z_2}{6\pi\eta} X = X_k; \quad (5)$$

релаксационная сила равна:

$$-\frac{e^2 z_1 z_2}{3DKT} \frac{qz_1}{1 + \sqrt{q}} zX;$$

сила внешнего поля равна:

$$e z_1 X.$$

Поэтому для иона № 1:

$$- \rho_1 v_1 + e z_1 X - \frac{e z_1^2}{6 \pi \eta} \rho X - \frac{e^2 z_1 z_2}{3 D K T} \frac{q e z_1}{1 + \sqrt{q}} z X = 0 \quad (6)$$

и скорость установившегося движения иона v_1 равна:

$$v_1 = X \frac{e z_1}{\rho_1} - \frac{e^2 z_1 z_2}{3 D K T} \frac{q e z_1}{1 + \sqrt{q}} \frac{z X}{\rho_1} - \frac{e z_1^2}{6 \pi \eta} X. \quad (6')$$

Подвижность иона, т. е. скорость при падении напряжения 1 в/см, будет равна:

$$\frac{|v_1|}{X} = u_1 = \frac{|e| z_1}{\rho_1} \left\{ \frac{e^2 z_1 z_2 q e z_1}{3 D K T (1 + \sqrt{q}) \rho_1} - \frac{e z_1}{6 \pi \eta} \right\} z.$$

При концентрации, стремящейся к нулю, и $z \sim \sqrt{c}$ также стремится к нулю, а поэтому u также стремится к некоторому предельному значению u_0 :

$$\lim_{c \rightarrow 0} u_1 = u_1^0 = \frac{|e| z_1}{\rho_1}, \quad (8)$$

$$u_1 = u_1^0 + \left\{ \frac{e^2 z_1 z_2}{3 D K T} \cdot \frac{q e z_1}{(1 + \sqrt{q}) \rho_1} - \frac{e z_1}{6 \pi \eta} \right\} z. \quad (7')$$

Зная u_1 , легко найти выражения для удельной, молярной и эквивалентной электропроводности. Если мы обозначим через n_i число ионов в 1 см³ и через β_i значение выражения в фигурных скобках:

$$\beta_i = \frac{e^2 z_1 z_2}{3 D K T (1 + \sqrt{q}) \rho_1} \frac{q e z_1}{\rho_1} - \frac{e z_1}{6 \pi \eta}, \quad (6)$$

то удельная электропроводность λ будет равна:

$$\lambda = \sum_i n_i e z_i u_i = \sum_i n_i e z_i u_i^0 - \sum_i n_i e z_i \beta_i z. \quad (10)$$

Для молярной электропроводности Λ мы получим, обозначая через N число Авогадро-Ломшмидта ($N = 6,06 \cdot 10^{23}$) и через ν_i число ионов i -го вида, образующихся из одной молекулы:

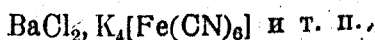
$$\Lambda = N \sum_i \nu_i e z_i u_i^0 - N \sum_i \nu_i e z_i \beta_i z. \quad (11)$$

При концентрации, стремящейся к нулю, Λ стремится к некоторому предельному значению, обычно называемому

электропроводностью при бесконечном разведении, и равному первому члену формулы (11):

$$\Lambda_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda = N \sum_2 v_i e z_i u_i^0; \quad \Lambda = \Lambda_0 - N \sum v_i e z_i \beta_i \chi. \quad (12)$$

Все эти суммы берутся только для членов двух видов, так как теоретически уравнения удалось решить только для случая ионов двух видов. Поэтому эти уравнения приложимы только к индивидуальным электролитам, распадающимся на ионы двух сортов, как, например, все бинарные электролиты и электролиты, не дающие при диссоциации промежуточных ионов, например:



К смесям эти уравнения неприменимы*.

Чаще пользуются эквивалентной электропроводностью, которую можно получить, заменяя в уравнении (11) число ионов в граммолекуле числом ионов в граммэквиваленте. Для этого нужно разделить число Авогадро на валентность иона, тогда мы получим:

$$\mu = N \sum_2 e u_i = N \sum_2 e u_i^0 - N \sum e \beta_i \chi. \quad (13)$$

Так же как и раньше, имеем при концентрации, стремящейся к нулю:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \mu = \mu_0 = N \sum_2 e u_i^0; \quad \mu = \mu_0 - N \sum e \beta_i \chi. \quad (13')$$

Подставляя для β и χ их значения и вводя эквивалентную концентрацию c' , мы получим:

$$c' = \frac{1000 n_1 z_1}{N}; \quad \chi = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DKT} \cdot \frac{N}{1000} (z_1 + z_2) \cdot V c'},$$

так как:

$$c' = \frac{1000 n_1 z_1}{N} = \frac{1000 n_2 z_2}{N}; \quad \mu_0 = N e^2 \left(\frac{z_1}{\rho_1} + \frac{z_2}{\rho_2} \right),$$

$$\begin{aligned} \mu = \mu_0 - N e^2 \left\{ \frac{e z_1 z_2}{3DKT} - \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \left(\frac{z_1}{\rho_1} + \frac{z_2}{\rho_2} \right) + \frac{1}{6\pi\eta} (z_1 + z_2) \right\} \times \\ \times \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DKT} \cdot \frac{N}{1000} (z_1 + z_2) \cdot V c'}. \end{aligned} \quad (18'')$$

* См. примечание на стр. 33.

Если подставить сюда численные значения:

$$T = 273 + 18, D_{18} = 81,3, \eta_{18} = 0,01056; \epsilon = 4,774 \cdot 10^{-10};$$

$$K = 1,34610^{-16},$$

мы получим —

для одно-одновалентных электролитов при 18°:

$$\mu = \mu_0 - [0,159 \mu_0 + 35,7] \sqrt{2c};$$

при 25°:

$$\mu = \mu_0 - [0,161 \mu_0 + 42,3] \sqrt{2c};$$

для дву-двувалентных при 18°:

(14)

$$\mu = \mu_0 - [0,036 \mu_0 + 71,4] \sqrt{4c};$$

при 25°:

$$\mu = \mu_0 - [0,644 \mu_0 + 84,46] \sqrt{4c}.$$

ТАБЛИЦА 1

Растворы	t_0	α экспери- ментальная	α теорети- ческая	α экспери- ментальная α теорети- ческая
LiCl	98,93	57,35	51,4	6,0
LiJO ₃	67,85	48,33	46,4	1,9
LiNO ₃	85,24	56,27	50,9	5,4
NaCl	108,89	54,69	53,0	1,7
NaJO ₃	77,42	51,89	48,0	3,4
NaNO ₃	105,34	58,27	52,5	5,8
KCl	129,93	59,94	56,4	3,5
KBrO	132,04	62,17	56,7	5,5
KJ	130,52	51,53	56,5	— 5,0
KJO ₃	98,41	54,18	51,4	2,8
KClO ₃	119,47	58,16	54,7	3,5
KNO ₃	126,41	65,67	55,8	9,9
KCN ₃	121,04	54,10	55,0	— 0,9
CsCl	133,08	53,75	56,9	— 3,2
AgNO ₃	115,82	62,35	54,1	8,2
FINO ₃	127,55	63,40	56,0	7,4

Табл. 1 содержит результаты, полученные Онзагером ³⁰, который вычислил по данным Кольрауша и Грюнайзена коэффициент α , входящий в теоретическую формулу (13'), которую можно представить в виде:

$$\mu = \mu_0 - \alpha \sqrt{(z_1 + z_2)c}. \quad (14')$$

Как видно, отклонения в некоторых случаях являются довольно значительными. Однако эти отклонения нельзя

рассматривать как действительно подрывающие правильность современной теории электропроводности. Сейчас можно с полной уверенностью сказать, что громадное количество данных по электропроводности растворов, накопленных целыми поколениями исследователей, в большинстве своем является гораздо менее точным, чем это может показаться с первого взгляда. Дело заключается в том, что обычные условия равновесия моста, применяемые и при изучении электропроводности растворов, требуют только соотношения между сопротивлениями четырех ветвей моста, выражаемого уравнением:

$$R_1 : R_2 = R_3 : R_4, \quad (15)$$

где R_1 — сопротивление.

Однако для моста, содержащего кроме сопротивлений еще и емкости и питаемого переменным током (каким и является мост Кольрауша), равновесие наступает лишь тогда, когда кроме условия (15) выполняются еще след. условия для емкостных сопротивлений 4 ветвей моста:

$$Y_3 = Y_4 = 0; \quad Y_1 : Y_2 = R_3 : R_4. \quad (16)$$

Если достичь выполнения первого из условий (16) не удастся, то равновесие наступает при существовании определенного соотношения между емкостными сопротивлениями (или самими емкостями), выражаемого уравнением:

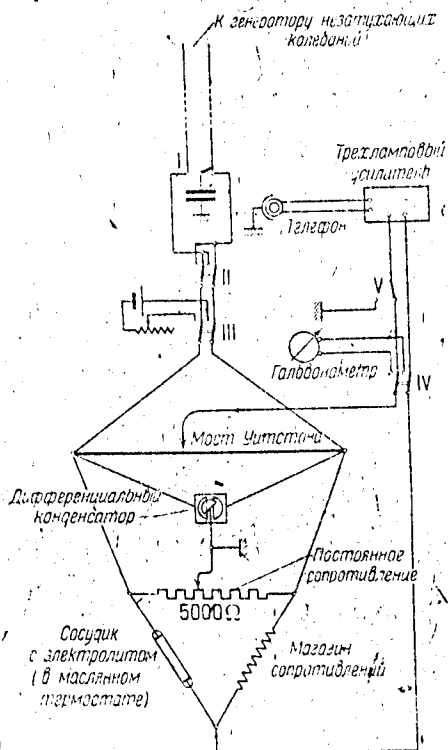
$$Y_1 \cdot Y_4 = Y_2 \cdot Y_3, \quad (17)$$

Вагнер ⁴⁴ еще в 1912 г. предложил схему моста, позволяющего выполнить эти условия равновесия, однако для измерения электропроводности электролитов эта схема была применена Джонсом и Джозефсом ²² только в 1928 г. В дальнейшем по этому методу с некоторыми изменениями были произведены измерения Шидловского ^{38, 39} и сотрудников автора ⁴⁰ настоящего обзора Б. В. Ерофеева и В. В. Серпинского.

Схема установки, применявшейся автором, дана на рис. 4. Для выполнения добавочных условий равновесия (уменьшения емкостей ветвей моста) параллельно самому мосту включалось постоянное сопротивление, ползунок которого заземлялся. Заземлялся также и телефон, а благодаря этому и сам наблюдатель. Для выполнения второго из условий (16) применялся дифференциальный конденсатор, второй конденсатор служил для уничтожения так называемой „емкостной асимметрии“ моста, выражающейся в изменении положения минимума при переключении проводов генератора незатухающих колебаний, заменявшего нам обычный зуммер. Емкостная асимметрия возникает благодаря тому, что емкости

первого провода генератора с первой ветвью моста шная, чем получающаяся при переключении емкость первого провода генератора со второй ветвью. Трехламповый усилитель служил для повышения чувствительности моста. Чувствительность установки настолько велика (до 0,02% измеряемой величины), что температура в термостате должна поддерживаться с точностью не менее 0,005°.

Во избежание посторонних электромагнитных влияний вся установка помещалась в клетку из латунной сетки. Чтобы показать сомнительность результатов, получаемых методом Кольрауша, мы приводим на табл. 2 данные одиннадцати авторов, полученные для КС1. Рис. 5 дает в очень большом масштабе результаты семи авторов, относящиеся к малым концентрациям. И табл. 3 и рисунок показывают, что расхождение между данными таких авторитетных авторов, как Джонс²¹, Вальден⁴⁵, Оствальд³⁶ и другие, во много раз превышает возможные аналитические ошибки и ниже той точности, которую обычно приписывают методу Кольрауша. Это выступает еще резче, если обработать эти данные теоретически, пользуясь уравнением Кольрауша-Онзагера:



Прис. 4.

$$p = p_0 - \alpha \sqrt{2c'} \quad (14'')$$

Результаты этой обработки даны на табл. 3. Они показывают, что наилучшее согласие с теорией и друг с другом дают измерения Шидловского и наши. Так как большинство измерений других авторов относится к концентрациям большим, чем у Шидловского, то мы обработали наши данные и для тех концентраций, что у других авторов, но и в этом случае согласие с теорией у нас лучше. Это согласие данных Шидловского и наших друг с другом

Разв. v	Эквив. конц. c	$\sqrt{c}$	Эквивалент		
			Семенченко, Ерофеев и Серпинский	Вальден	Оствальд
0,26	4,0	2,0	—	—	—
0,50	2,0	1,4143	105,74	—	—
0,667	1,5	1,228	108,04	—	—
1,0	1,0	1,0	111,69	—	—
2	0,5	0,7071	118,20	—	—
4	0,25	0,5	—	—	—
5	0,2	0,4472	—	—	—
8	0,125	0,38605	—	—	—
10	0,1	0,31623	129,00	—	—
13,333	0,075	0,274	131,51	—	—
16	0,0625	0,25	—	—	—
20	0,05	0,2236	134,13	—	—
32	0,03125	0,1767	—	136,4	135,7
40	0,025	0,157	137,85	—	—
50	0,02	0,1414	—	—	—
64	0,01563	0,1250	—	140,2	139,4
100	0,01	0,1	141,7	—	—
128	0,00781	0,0883	—	142,5	142,4
133,3	0,0075	0,08660	142,50	—	—
200	0,005	0,070711	144,27	—	—
256	0,003905	0,06249	—	144,4	145,7
304,6	0,0032827	0,0573	—	—	—
347,5	0,0028777	0,0536	—	—	—
359,0	0,0027848	0,0528	—	—	—
400	0,0025	0,05	145,97	—	—
427,7	0,0023879	0,0483	—	—	—
486,2	0,0020568	0,0453	—	—	—
492,8	0,0020291	0,0450	—	—	—
500	0,002	0,04472	—	—	—
512	0,001953	0,0443	—	146,1	148,0
626,6	0,0015959	0,0399	—	—	—
710,2	0,0014080	0,0375	—	—	—
883,3	0,0011321	0,0336	—	—	—
1000	0,001	0,031623	147,11	—	—
1024	0,000976	0,02124	—	147,3	149,1
1077	0,00092856	0,0305	—	—	—
1188	0,00084200	0,0290	—	—	—
1333,33	0,00075	0,027	147,61	—	—
1642	0,00060895	0,0246	—	—	—
2000	0,0005	0,0236	148,05	—	—
2048	0,000488	0,02209	—	—	—
2130	0,00046948	0,0216	—	—	—
2340	0,00035217	0,0188	—	—	—
3005	0,00033277	0,0182	—	—	—
3764	0,00026570	0,0163	—	—	—
4000	0,00025	0,016	148,55	—	—
9574	0,00010445	0,0102	—	—	—
30697	0,000032576	0,0057	—	—	—

ЛИЦА 2

ная электропроводность при 25°С

Бредиг	Вольтвуд	Нойес	Джонс	Мельхер	Лоренц и Михаэль	Штерн	Шидлов- ский
—	—	—	—	—	—	96,25	—
—	—	—	—	—	—	105,7	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	116,7	118,8	—	111,6	—
—	—	—	—	—	—	117,06	—
—	—	—	—	124,2	—	121,98	—
—	—	—	126,4	—	127,4	—	—
—	—	129,0	—	129,0	—	128,34	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	131,0	—	132,2	—	—
—	—	—	—	133,65	—	—	—
135,5	136,3	—	135,2	—	136,3	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	138,65	—	—	—
—	139,4	—	—	—	139,8	—	—
—	142,4	141,5	—	141,4	142,7	—	—
—	—	—	141,1	—	—	—	—
—	144,4	—	—	143,95	144,9	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	144,64
—	—	—	—	—	—	—	144,99
—	—	—	—	—	—	—	145,00
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	45,48
—	—	—	—	—	—	—	145,71
—	—	—	—	—	—	—	145,72
146,4	147,8	146,4	—	146,55	146,6	—	—
—	—	—	144,4	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	146,26
—	—	—	—	—	—	—	146,46
—	—	—	—	—	—	—	146,76
1,47,8	—	—	—	—	147,8	—	—
—	148,5	—	146,0	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	147,07
—	—	—	—	—	—	—	147,23
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	147,52
—	—	—	—	—	148,9	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	147,89
—	—	—	—	—	—	—	148,12
—	—	—	—	—	—	—	148,19
—	—	—	—	—	—	—	148,38
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	148,91
—	—	—	—	—	—	—	149,38

ТАБЛИЦА 3³⁵

Наблюдатель	Δ_0	α_0	α_m	$\alpha_0 - \alpha_m$	$\frac{\alpha_0 - \alpha_m}{\alpha_m}$	Область разведе- ния	Колич. точек в данной области
					(в %)		
Оствальд	153,02	83,98	66,94	17,04	25,5	от 128 до 1024	4
Джонс	148,34	57,08	63,18	-9,11	-13,8	от 128 до 1024	3
Вальден	149,28	51,51	66,33	-14,82	-22,3	от 128 до 1024	4
Больтвуд	152,86	88,5	66,91	+21,57	32,24	от 128 до 1024	4
Семенченко, Ерофеев и Серпинский	149,88	58,28	65,61	-7,33	-11,3	от 100 до 1000	5
Моренц и Ми- хаэль	149,9	52,2	66,4	-14,2	-21,4	от 256 до 2048	4
Шидловский . .	149,85	64,42	-1,53	-1,53	-2,3	от 1077 до 30397	9
Семенченко, Ерофеев и Серпинский	$150,0 \pm 0,5$	$63,13 \pm 4,48$	$66,45 \pm 10,08$	-3,32	-5,0	от 1000 до 4000	4

и с теорией мы относим исключительно за счет принципиальной правильности той методики, которой мы пользовались. Интересно отметить, что если взять средние значения постоянных уравнения (14), т. е. ρ_0 и α для данных других авторов, то эти средние значения очень близки к значениям, полученным Шидловским и нами. Действительно:

$\rho_{\text{пер}}$	по данным различных авторов	— 150,68
ρ_0	" " Шидловского	— 149,85
ρ_0	" нашим данным	— 150,00
$\alpha_{\text{экв}}$	" данным различных авторов	— 66,66
$\alpha_{\text{экв}}$	" Шидловского	— 64,89
$\alpha_{\text{экв}}$	" нашим данным	— 63,89

Все это заставляет думать, что в области малых концентраций (приблизительно с $0,001 \frac{M}{L}$ для одно-одновалентных электролитов), теория электропроводности Дебая-Гюккеля-Онзагера дает и качественно и количественно совершенно правильную картину явлений.

Остается сказать только еще несколько слов об электропроводности смесей и таких электролитов, которые диссо-

цируют на три или большее число различных ионов. Как мы уже говорили, основные уравнения Онзагера решаются только для электролитов, распадающихся на два различных иона. Для случая смесей, содержащих ионы трех видов, причем концентрация одного из ионов гораздо меньше, чем двух других, задача была решена Беневитцем, Вагнером и Кюхлером¹. Они показали, что подвижность ионов в таких смесях, так сказать, усредняется, т. е. подвижность быстрых ионов уменьшается, а подвижность

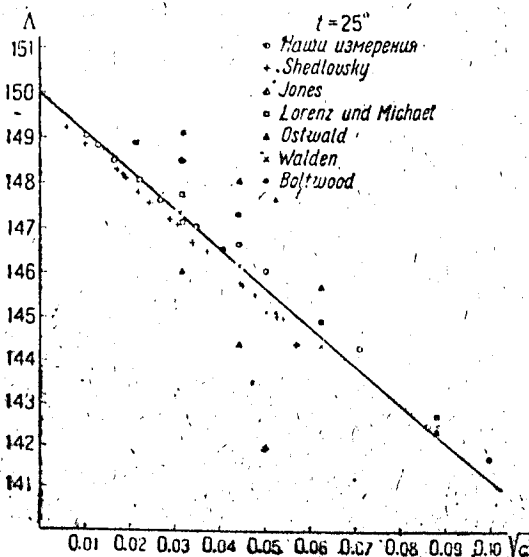


Рис. 5.

медленных возрастает. Это объясняется тем, что тормозящая сила ионной атмосферы связана со временем ее образования, т. е. с подвижностью тех ионов, из которых она составлена. Поэтому, если мы, например, смешиваем растворы HCl и BaCl_2 , то подвижность H -иона в этой смеси будет меньше, чем в чистой HCl , так как менее подвижные ионы Ba будут замедлять распад ионной атмосферы и этим усиливать ее действие. Для подтверждения своих выводов Беневитц, Кюхлер и Вагнер произвели измерения чисел переноса в смесях. Полученные результаты, как показывают табл. 4 и 5, качественно вполне подтверждают теорию. Полной теории электропроводности смесей электролитов,* однако,

* После сдачи этого обзора в печать появилась работа Фалькенхагена и Фишера, которые дают общее решение, применимое к раствору, содержащему ионы любого тела видов („Phys. Zeit.“, Bd. 33, S. 941, 1932).

ТАБЛИЦА 4

Подвижности	С о с т а в р а с т в о р о в									
	0,05 n	0,1 n	0,05 n	0,1 n	0,05 n	0,1 n	0,05	0,05 n	0,05 n	0,02 n
	HCl	HCl	BaCl ₂	BaCl ₂	KCl	KCl	KCl 0,05 BaCl ₂	HCl KCl	HCl KCl	HCl KCl
$\sum c_i z_i$	0,05	0,1	0,075	0,15	0,05	0,1	0,125	0,125	0,1	0,1
$\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$	59,4	58,0	54,0	52,8	58,5	56,6	54,7	55,1	57,7	—
$\frac{1}{2} \sum c_i z_i^3$	301	293	—	—	—	—	—	281,7	283	280,2
$\frac{1}{2} \sum c_i z_i^4$	—	—	—	—	57,2	55,4	54,9	—	56,3	—
$\frac{1}{2} \sum c_i z_i^5$	—	—	42,0	37,9	—	—	38,7	40,5	—	—

ТАБЛИЦА 5
Изменения подвижности Δl

№	Данные	0,05 n BaCl ₂ 0,05 n HCl		0,05 n KCl 0,05 n HCl		0,08 n KCl 0,02 n HCl	0,1 n KCl 0,01 n HCl экстрем. значение Δl_{H^+}
		$\Delta l_{Ba^{++}}$	Δl_{H^+}	Δl_{K^+}	Δl_{H^+}	Δl_{H^+}	Δl_{H^+}
1	Вычислено	+8,5	-39,0	+3,4	-22,3	-22,3	-22,3
2	Найдено	+2,6	-11,2	+0,9	-10	-12,8	-15
3	Отношение	3,3	3,5	3,7	2,2	1,9	1,5

в настоящее время не существует, изложенная работа в этом отношении является первой попыткой.

§ 3. Перейдем теперь к рассмотрению физической картины новых явлений в области электропроводности растворов, одно из которых было открыто в 1926 г. Вином и Дебая-Онзагера; другое предсказано теоретически Дебаем и Фалькенхагеном¹⁰ и подтверждено экспериментальными исследованиями ряда ученых. Если мы увеличиваем напряжение поля или число перемен тока, то условия движения ионов изменяются при этом коренным образом. Скорости, которые приобретают ионы под влиянием мощного электрического поля, могут быть настолько значительными, что время взаимодействия ионов делается гораздо меньше времени, потребного для образования ионной атмосферы, которая поэтому не образуется совершенно. Ионная атмосфера представляет собою некоторое упорядоченное распо-

ложение, подобное строю войск. Если командующий армией едет шагом на лошади, то встречающиеся ему воинские части успевают при его приближении построиться надлежащим образом и приветствовать его. Но если он пронесется мимо них на гоночном автомобиле, то, конечно, с их стороны не успеет произойти никакой реакции. То же самое будет происходить в растворе электролита при действии тех мощных полей, какие, например, применялись при опытах Вина: действие сил, исходящих от встречающихся друг с другом ионов, будет настолько непродолжительным, что ионы не успеют построиться в ионную атмосферу. Благодаря этому ионы будут двигаться совершенно свободно, испытывая только сопротивление со стороны окружающей их жидкости. Такие же условия движения ионов мы имеем в растворах, разбавленных настолько, что силы, действующие между ионами, являются исчезающе малыми. Отсюда мы можем заключить, что молярные

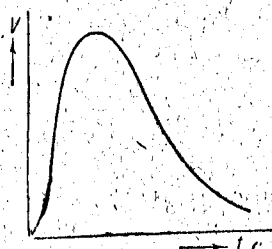


Рис. 6.

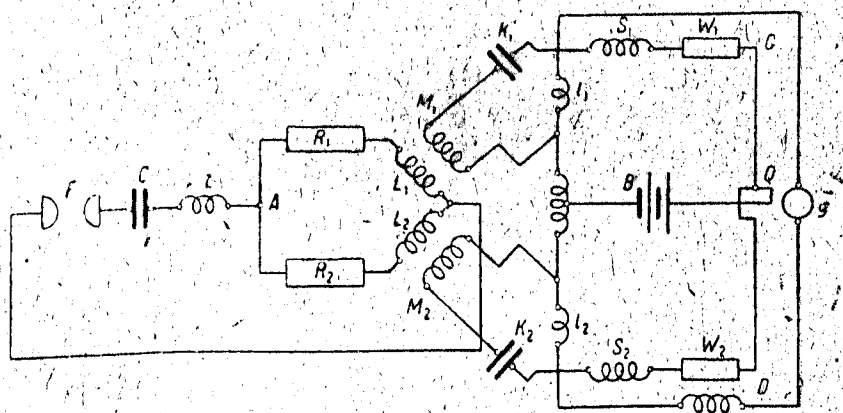


Рис. 7.

электропроводности в обоих случаях будут равными. Действительно, Вин обнаружил, что при увеличении напряжения поля молярные электропроводности стремятся к некоторому предельному значению, соответствующему бесконечному разведению. Это явление получило название «эффекта Вина».

Экспериментальное обнаружение эффекта Вина является делом далеко нелегким. При огромных напряжениях поля,

необходимых для того, чтобы сообщить ионам скорости, при которых ионная атмосфера уже не будет успевать образовываться, возникают громадные тепловые эффекты. Конечно, повышается до громадных размеров и электролитическое разложение электролита. Поэтому Вин воспользовался в своих ^{30, 46}, ставших уже классическими, опытах мгновенными токами, получающимися при разряде конденсаторов. Эти токи длятся всего несколько миллионных долей секунды; их недостатком является изменение их силы даже за этот ничтожный промежуток времени: сила тока меняется по кривой характера рис. 6. При расчетах поэтому приходится пользоваться некоторым средним значением. Самые измерения производились следующим образом: исследуемый раствор (рис. 7) включался пооче-

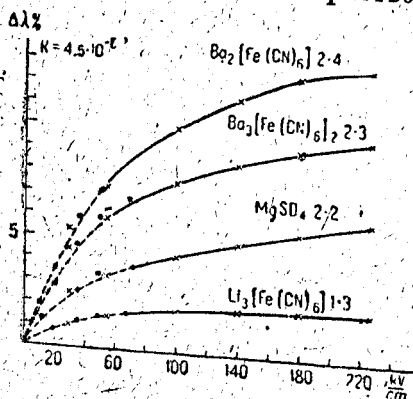


Рис. 8.

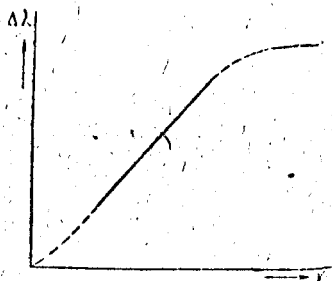


Рис. 9.

редно с эталоном, сопротивление которого не зависело от напряжения. Изменяя концентрацию раствора или пользуясь различными эталонами, добивались полного равенства сопротивлений раствора и эталона при малых напряжениях. Затем напряжение повышалось и наблюдалось изменение сопротивления раствора, вызываемое этим повышением. Это измерение производилось таким образом: после обоих сопротивлений были включены самоиндукции L_1 и L_2 (рис. 7), против которых были расположены катушки M_1 и M_2 , дававшие вместе с L_1 и L_2 индуктивную связь I и II контура. Возбуждавшиеся в M_1 и M_2 токи действовали на „бареттеры“ I_1 и I_2 . Сами бареттеры представляли собой два равных сопротивления (у Вина — осрамовые лампочки). Эти два сопротивления были включены таким образом, что компенсировали друг друга, и поэтому гальванометр GI цепи не реагировал на ток батареи B . Если сопротивления R_1 и R_2 первого контура были неравны, то токи, возникавшие в самоиндукциях L_1 и L_2 , были также неодинаковы.

Эти неравные токи индуцированы в катушках связи M_1 и M_2 , токи неодинаковой силы, которые различно нагревали нити бареттеров I_1 и I_2 . Благодаря возникавшему неравенству температур нитей бареттеров их сопротивление перестало быть равным, компенсация нарушалась и гальванометр отклонялся. Этот метод позволял измерять сопротивление с точностью до 0,01%.

Рис. 8 дает некоторые из результатов Вина. λ_0 обозначает электропроводность при малых напряжениях, λ — при высоких:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$$

Кривую, изображающую $\Delta\lambda$ как функцию напряжения поля X , можно разделить на три части (рис. 9): первую (пунктирную) часть, соответствующую действию сравнительно слабых полей, можно, по Вину, представить эмпирической формулой:

$$\Delta\lambda = AX^2(1 - BX^2), \quad (18)$$

где X обозначает напряжение поля, A и B — некоторые постоянные. Последняя, обозначенная также пунктиром часть кривой, соответствующая самым высоким напряжениям, показывает, что в конце концов $\Delta\lambda$ стремится к некоторому пределу, т. е. электропроводность λ становится постоянной. Это предельное значение λ соответствует значению, достигаемому при больших разведениях, так как, как мы уже говорили, и в том и в другом случае ионная атмосфера исчезает и ионы начинают двигаться свободно. По рис. 8 можно составить представление о влиянии валентности на эффект Вина: чем выше валентность ионов изучаемого электролита, тем больше абсолютная величина эффекта и тем выше те напряжения, при которых достигается предельное значение. На рис. 10 мы даем влияние концентрации: малые концентрации дают более крутой подъем кривой и более быстрое насыщение.

Математическая теория эффекта Вина была разработана Блюментритт³⁴, Йосом²⁴ и Фалькехаген¹⁵. Работа Блюментритт представляет математическое развитие идеи Онзагера и сводится к проведению расчета для случая больших значений напряжений поля. В этом случае неко-

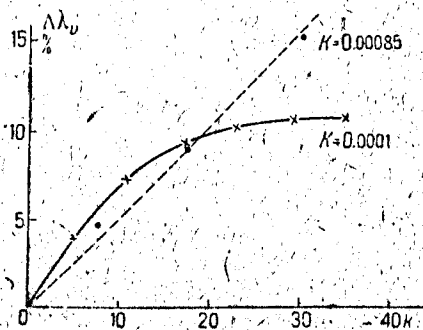


Рис. 10.

торые члены, отбрасываемые Онзагером благодаря тому, что при обычных полях их значение мало, становятся сравнимыми по величине с другими. Все вычисления благодаря этому становятся чрезвычайно громоздкими. В результате их Блюментритт получила формулу, эквивалентную эмпирической формуле (18) Вина, но со значениями коэффициентов A и B , вычисляемыми теоретически:

$$\Delta\lambda = AX^2(1 - BX^2); \quad (18)$$

$$A = 6,61 \cdot 10^5 \frac{z_1 z_2 (z_1 + z_2)^{1,5}}{T^{2,5} \sqrt{DC} f_\lambda} \cdot \frac{g^{2,5}}{(1 - g)^3} K_1 + \\ + 6,3 \cdot 10^{-11} \frac{z_1 z_2 \sqrt{z_1 + z_2} \cdot g^{1,5} \sqrt{D}}{T^{1,5} \sqrt{C'} (1 + \sqrt{q})^2 \eta \mu}. \quad (19)$$

$$K_1 = -0,2\sqrt{q} + 0,075 + 0,015q - 0,025q^2;$$

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

$$q = \frac{z_2 \rho_1 + z_1 \rho_2}{(z_1 + z_2)(\rho_1 + \rho_2)}; \quad B = 1,09 \cdot 10^{-11} \frac{D(z_1 + z_2)qK_2}{Tc'(1 - q^2)K_1};$$

$$f_\lambda = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (\mu, \text{ как и раньше, эквивалентная электропроводность,}$$

ТАБЛИЦА 6

Соль (в H ₂ O)	Эквивалентная концентрация С · 1000	А · 10 ⁹		В · 10 ⁹	
		Вычис- лено	Наблю- дено	Вычис- лено	Наблю- дено
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
BeFe(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

Остальные обозначения имеют прежние значения). Табл. 6 дает теоретически вычисленные и определенные экспериментальные значения констант A и B .

Учитывая всю трудность измерений, согласование теории с опытом нужно признать очень хорошим. Таким образом и здесь современная теория электролитов оказывается способной распутать сложное и новое явление.

Работа Фалькенхагена гораздо проще в математическом отношении, но дает только качественную картину эффекта Вина. Другим ее преимуществом является то, что она дает хотя качественную, но полную картину явления эффекта Вина, начиная от слабых и кончая самыми сильными полями, где $\Delta\lambda$ достигает уже постоянного значения. Вычисления Блюментритт дают количественную формулу, приложенную, как мы уже говорили, только к начальной части кривой, где поля еще сравнительно слабы. Мы приведем простой расчет, заимствованный из работы Фалькенхагена, показывающий особенно наглядно ту важную роль, которую играет в явлениях электропроводности время образования ионной атмосферы. Время это связано с „временем релаксации“ θ , вычисленным Дебасом и Фалькенхагеном¹². Само θ определяется уравнением:

$$\theta = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \cdot \frac{1}{KT x^2}; \quad x^2 = \frac{4\pi e^2}{DKT} (n_1 z_1^2 + n_2 z_2^2). \quad (20)$$

Скорость иона v_i (если пренебречь тормозящим действием ионной атмосферы и катафоретической силы) равна:

$$v_i = \frac{z_i e}{\rho} X, \quad (21)$$

все обозначения имеют прежние значения. ρ_i мы всегда можем определить из подвижности иона L_i :

$$\rho_i = \frac{15,35}{L_i} z_i^2 \cdot 10^{-8},$$

поэтому:

$$v_i = \frac{z_i L_i}{15,35 z} x \cdot 10^8 = 0,311 \cdot \frac{L_i}{z_i} X \cdot 10^8.$$

Расстояние $S_{t=2\theta}$, проходимое ионом за время 2θ , необходимое для образования ионной атмосферы, равно:

$$S'_{t=2\theta} = 2\theta v_i = 0,622 \cdot 10^{-2} \frac{L_i}{z_i} \theta X. \quad (22)$$

Или переходя от абсолютных единиц к практическим, т. е. деля все на 300, получаем:

$$S'_{t=2\theta} = 0,207 \cdot 10^{-4} \frac{L_i}{z_i} \theta X. \quad (22')$$

Толщина ионной атмосферы равна $\frac{1}{x}$, поэтому отношение пройденного ионом за время 20 пути к толщине ионной атмосферы будет равно:

$$\frac{S_t}{\frac{1}{x}} = S_t x = 0,207 \cdot 10^{-4} \frac{L_i}{z_i} \theta x. \quad (23)$$

Только в том случае, когда путь, проходимый ионом за время, необходимое для образования ионной атмосферы, меньше толщины самой атмосферы, эта атмосфера успеет образоваться. Это условие можно выразить следующим неравенством:

$$S_t x = 0,207 \cdot 10^{-4} \frac{L_i}{z_i} \theta x \leq 1.$$

Подвижности ионов KCl равны приблизительно друг другу:

$$L_K \approx L_{Cl} = 65.$$

Значение θ для KCl по вычислениям Фалькенхагена при 18° равно:

$$\frac{0,553}{C'} 10^{-10},$$

поэтому:

$$S_t = \frac{2,44}{\sqrt{C'}} X 10^{-6}.$$

Следовательно, при полях, удовлетворяющих условию:

$$X \leq \sqrt{C'} \cdot 4 \cdot 10^5,$$

электропроводность будет пропорциональна напряжению и закон Ома будет соблюдаться. При $C = 0,01$ $X \leq 4 \cdot 10^4 \text{ В/см}$; при $C = 0,0001$ эта пропорциональность сохранится только до $X \leq 4 \cdot 10^3 \cdot \text{В/см}$.

В опытах Вина напряжение было порядка 10^5 В/см , поэтому при концентрации $0,0001 \frac{M}{L}$ путь, проходимый за время, необходимое для образования ионной атмосферы, как легко вычислить по уравнению (23), в 24 раза больше толщины самой атмосферы, так как:

$$S_x = \frac{2,44}{\sqrt{0,0001}} \cdot 10^5 = 24,4.$$

Большой интерес представляют результаты, полученные Вином и его сотрудниками⁴⁷ для слабых электролитов.

Поведение слабых электролитов оказалось совершенно иным, чем сильных, как это, конечно, нужно было ожидать и заранее, но отличия между ними получились совершенно

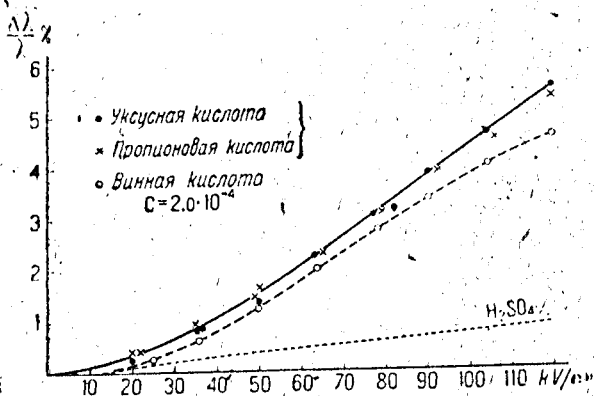


Рис. 11.

иного характера, чем это следовало из теории. На рис. 11 мы даем кривую, показывающую в процентах увеличение электропроводности для трех органических кислот: уксусной, пропионовой и винной, а внизу для сравнения —

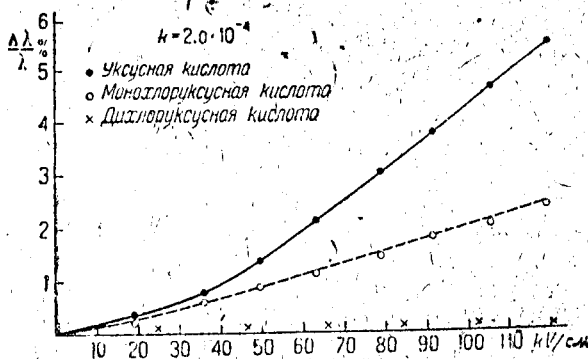


Рис. 12.

тот же эффект для серной кислоты. Как показывает кривая, увеличение электропроводности слабых кислот гораздо значительнее. Это увеличение стоит в прямой связи с константой диссоциации слабых электролитов, что ясно видно из рис. 12. Наибольшее увеличение наблюдается для уксусной кислоты, константа диссоциации которой равна $K = 1,86 \cdot 10^{-5}$, монохлоруксусная ($K = 1,55 \cdot 10^{-5}$) и дихлор-

уксусная ($K = 5 \cdot 10^{-2}$) дают гораздо меньший эффект. Эти результаты показывают, что наложение сильных полей несомненно увеличивает диссоциацию молекул исследуемого электролита на ионы, может быть благодаря непосредственным столкновениям мчащихся с громадными скоростями ионов с недиссоциированными молекулами, может

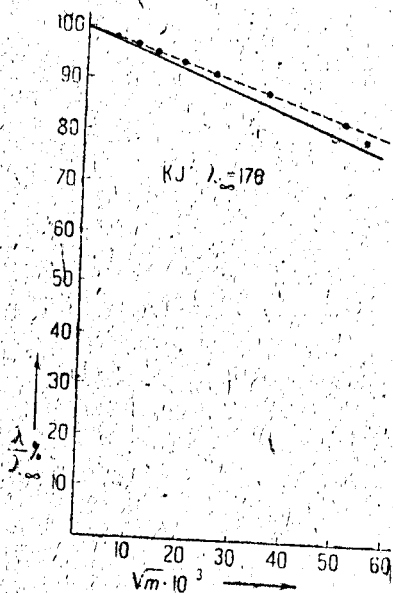


Рис. 13.

быть благодаря быстрому расхождению только что образовавшихся вследствие теплового движения ионов друг от друга. Характер поведения электролита в сильных полях тесно связан с его поведением в слабых: на рис. 13 и 14 мы даем ход эквивалентной электропроводности при обычных полях для KI и $LiBr$. Верхняя пунктирная кривая представляет теоретическую кривую, вычисленную по уравнению (14) Дебая-Гюккеля-Онзагера. Как видно, $LiBr$ плохо подчиняется этому уравнению, что можно объяснить его неполной диссоциацией. Рис. 15 дает поведение тех же электролитов в сильных полях и показывает, что поведение $LiBr$ резко отличается от поведения KI , напоминая слабые электролиты. Хотя все эти

факты не получили еще полного теоретического объяснения, они чрезвычайно интересны и показывают, что изучение эффекта Вина может помочь разъяснить основной вопрос теорий электролитов, вопрос о механизме электролитической диссоциации.

Явление, совершенно аналогичное эффекту Вина, наступает при увеличении числа перемен применяемого тока. При движении иона, благодаря наличию остатков ионной атмосферы позади и отсутствию ее спереди, как мы видели, появляется тормозящая сила. Эта тормозящая сила является следствием наличия асимметрии в распределении зарядов вокруг иона. Если направление поля изменяется за промежуток времени меньший, чем то время, которое необходимо для образования ионной атмосферы, то она не будет успевать разрушаться и асимметрия будет уменьшаться. При очень большом числе перемен тока ионная атмосфера будет сохраняться целиком, т. е. расположение

зарядов будет почти симметрично. Благодаря этому релаксационная сила делается близкой к нулю и ионы будут двигаться, так же как и в опытах Вина, испытывая только сопротивление со стороны жидкости. Грубую иллюстрацию того, что происходит при увеличении частоты тока, можно получить, исходя из таких рассуждений: ионная атмосфера представляет собою небольшую заряженную сферу. Если время действия на ион электрической силы настолько мало, что он не успевает выйти за пределы ионной атмосферы, то он движется как бы внутри заряженной сферы. Но, как известно из электростатики, потенциал внутри сферы постоянен, поэтому сила, действующая на ион, равна нулю. Эти рассуждения показывают, что при увеличении числа перемен тока молярная электропроводность должна возрасти и стремиться к определенному значению, равному электропроводности при бесконечном разведении. Дебай и Фалькенхаген предсказали теоретически, что при увеличении частоты тока будет изме-

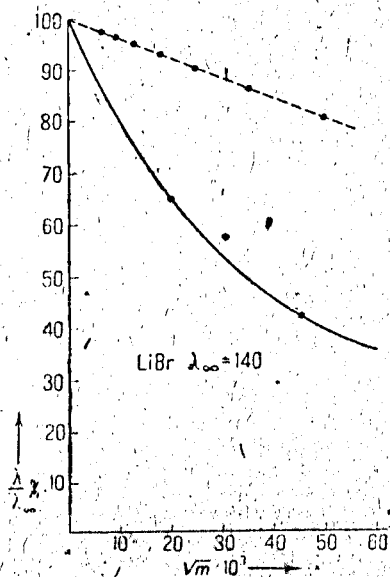


Рис. 14.

няться и диэлектрическая постоянная раствора. Это изменение можно объяснить тем, что при быстропеременных токах, кроме поляризации растворителя, заключающейся в ориентации и увеличении моментов его молекул, возникает также и поляризация „статистической решетки“, состоящей из ионов растворенного электролита. Как мы уже говорили, благодаря большой частоте переменного тока ионы не успевают уйти далеко от тех мест, в которых они только что находились, поэтому, действительно, получается нечто напоминающее поляризацию в кристаллических решетках, заключающуюся в смещении положительных и отрицательных ионов. При малых частотах тока ионы уходят далеко, и поэтому явление принимает другой характер.

Математическая теория этого явления, развитая Дебаем и Фалькенхагеном¹⁰, представляет собой решение основ-

ного уравнения для неравновесных процессов, данного Дебаем и Гюккелем и в более точной форме Онзагером, для случая периодически меняющегося внешнего поля. В результате громоздких вычислений, принципиально, впрочем, не представляющих никаких трудностей, они получают, что

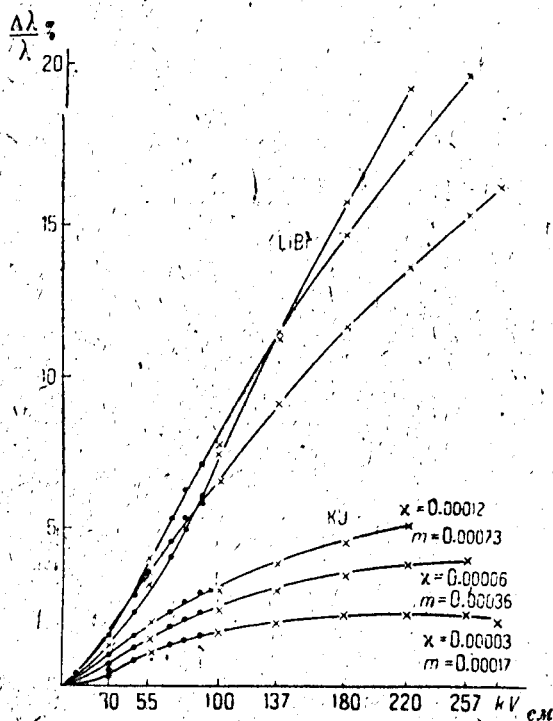


Рис. 15.

электропроводность можно разделить на следующие три части:

Первая часть, соответствующая электропроводности при бесконечном разведении, которую мы обозначим, как и раньше, μ_0 :

$$\mu_0 = N\varepsilon^2 z^2 \left(\frac{1}{\rho_+} + \frac{1}{\rho_-} \right). \quad (13')$$

(Задача решена только для бинарных электролитов, почему в формулу и входят только константы трения двух ионов*.)

* В настоящее время задача решена и для электролитов с любым количеством ионов. См. примечание на стр. 33.

Вторая часть происходит от тормозящего действия ионной атмосферы и показывает то изменение электропроводности, которое происходит от этого действия. Эту часть мы обозначим μ_1 , она представляет наибольший интерес, так как зависит от частоты применяемого тока ω :

$$\mu_1 = \frac{e^2 z_1 z_2}{3DKT} \mu_0 \frac{\sqrt{q}}{\left(1 - \frac{1}{q}\right)^2 + \omega^2 \theta^2} \left\{ \left(1 - \frac{1}{q}\right) \left(R - \frac{1}{\sqrt{q}}\right) + \omega \theta Q \right\}$$

$$R = \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega^2 \theta^2}}; Q = \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \omega^2 \theta^2} - 1}. \quad (24)$$

Наконец, третья, катафоретическая часть, которую мы обо-

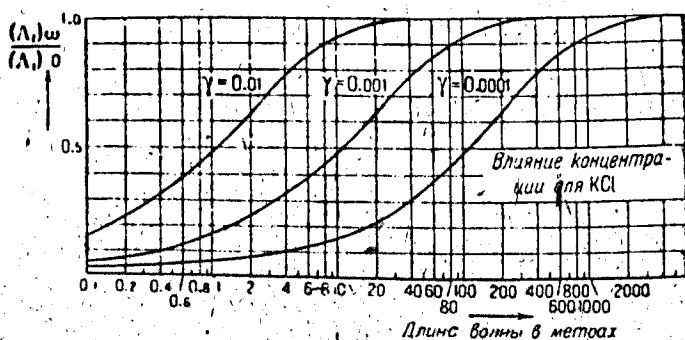


Рис. 16.

значим μ_{II} , происходит от тормозящего действия катафоретических сил. Она не зависит от частоты тока, и по уравнению (3') равна:

$$\mu_{II} = \frac{2Ne^2 z^2}{6\pi\eta} x. \quad (3')$$

Однако действительная независимость μ_{II} от ω весьма сомнительна. К сожалению, математически эта задача настолько сложна, что до сих пор еще не решена даже приближенно.

μ_I является функцией частоты применяемого тока, при изменении этой частоты μ_I изменяется, изменяется, конечно, и полная электропроводность. Выясним, как влияют на изменение μ_I различные величины, функцией которых она является. Прежде всего отметим, что в уравнение (24) частота входит всегда в виде произведения $\omega\theta$, поэтому изменение времени релаксации θ должно сказываться очень сильно на „чувствительности“ раствора данного электро-

лита к изменениям ω . Введем величину $\frac{\mu_{I\omega}}{\mu_{I\omega=0}}$, представляющую отношение μ_I при частоте ω к значению μ_I для постоянного тока (или тока низкой частоты). Рассмотрим влияние

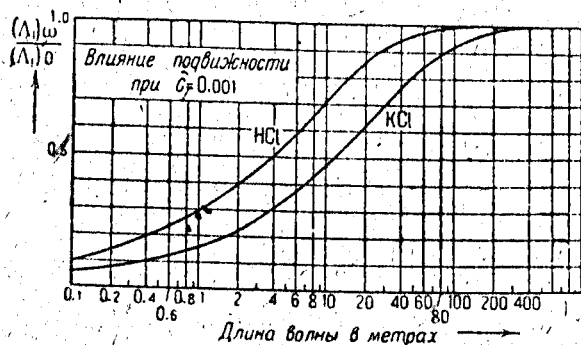


Рис. 17.

различных факторов на это отношение. Начнем с концентрации. Рис. 16¹ показывает, что для KCl при длинах волн от 0 до 6000 м отношение $\frac{\mu_{I\omega}}{\mu_I}$ быстро увеличивается при увеличении длины волны. Но в то время как в сантиномальном

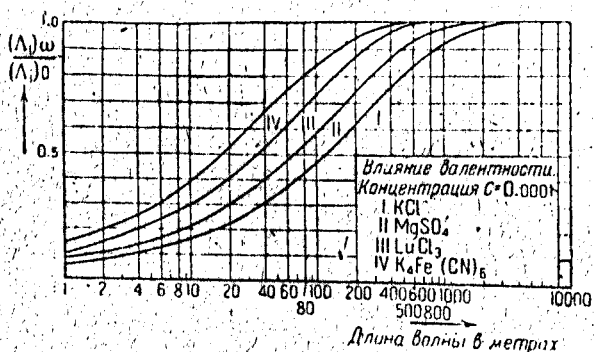


Рис. 18.

растворе KCl оно достигает предельного значения, равного единице уже при длине волны в 60 м, в миллиномальном это происходит при 600 а в 0,0001-номальном — только при 6000 м. Отсюда мы видим, что дисперсия тем больше, чем меньше концентрация, что становится понятным, если мы вспомним, что дисперсия является следствием конечности интервала времени, требуемого для образования

ионной атмосферы, и что величина θ , характеризующая это время, обратно пропорциональна концентрации:

$$\theta = \frac{0,553}{C} 10^{-10}$$

(для KCl при 18°), но θ зависит через величину q также и от подвижности ионов, поэтому подвижность должна также влиять на дисперсию. Для HCl, где мы имеем дело с быстреешим из ионов — H-ионом:

$$\theta = \frac{0,189}{C} 10^{-10}$$

(вода при 18°). Рис. 17 дает дисперсию для миллимолярных растворов HCl и KCl. Мы видим, что малая подвижность усиливает дисперсию. Сильное влияние оказывает также и валентность исследуемого электролита. На рис. 18 мы даем кривую дисперсии электропроводности для миллимолярных растворов KCl, $MgSO_4$, $LaCl_3$ и $K_4Fe(CN)_6$ в воде при 18° .

Этот рисунок показывает, что малая валентность является фактором, благоприятствующим дисперсии. С точки зрения физической картины явлений электропроводности, разобранный нами в § 1, все эти влияния являются совершенно понятными. Все, что увеличивает силы, действующие между ионами, благоприятствует скорейшему образованию ионной атмосферы и проявлению ее тормозящего действия. Поэтому высокая валентность, большая концентрация, малая диэлектрическая постоянная ослабляют дисперсию. Увеличение подвижности также благоприятствует более быстрому образованию ионной атмосферы, поэтому уменьшает дисперсию. Повышение температуры действует двояко: уменьшая вязкость растворителя, оно увеличивает подвижность, в то же время диэлектрическая постоянная уменьшается, оба влияния уменьшают время релаксации. Однако первое влияние преобладает. Поэтому для экспериментального обнаружения явлений дисперсии является наиболее правильным изучать растворы многовалентных электролитов в растворителях с большими вязкостями (например глицерине) при низких температурах. Имеющиеся экспериментальные работы вполне подтверждают правильность этого взгляда.

В настоящее время имеется несколько экспериментальных методов для изучения эффекта Дебая-Фалькенхагена (дисперсии электропроводности). В принципе все они сводятся к изучению изменений резонанса в контуре, содержащем емкость, самоиндукцию и сопротивление. Сопротивление как раз и является зависящим от природы электро-

лита, введенного в цепь. Гельман и Цан¹⁸ в работе, посвященной изучению диэлектрических постоянных растворов, первые указали, что их метод определения диэлектрической постоянной пригоден также и для измерения электропроводности при высоких частотах. Практически впервые он был применен для этих целей Бренделем и Заком⁸. Их установка (рис. 19) состояла из генератора незатухающих колебаний Γ , собранного по схеме Хольборна. С ним был связан промежуточный контур I таким образом, что коэффициент связи мог изменяться. Энергия промежуточного контура измерялась контрольным контуром II , состоящим из проволочной петли

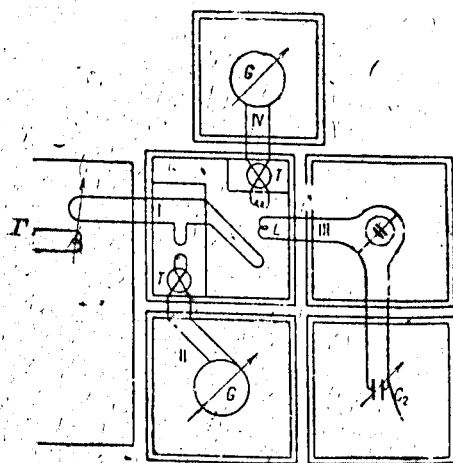


Рис. 19.

и термоэлемента с зеркальным гальванометром. Резонансный контур III состоял из катушки связи L , конденсатора переменной емкости C_2 и измерительного сосуда C_1 , которые были включены параллельно. Для определения резонанса служил контур IV , состоявший из катушки связи, чувствительного термоэлемента и зеркального гальванометра G . Чтобы избежать непосредственного действия промежуточного контура I на измерительный контур IV , обе катушки связи были повернуты под

углом 90° . Отдельные части установки были во избежание непосредственного влияния помещены в двойные железные ящики.

Другой метод, идея которого принадлежит Рикхофу²⁷, состоит в наблюдении затухания в контуре, содержащем исследуемый раствор, образующий как бы самостоятельный резонирующий контур. Задающий контур I (генератор незатухающих колебаний) индуцировал ток в резонансном контуре II (рис. 20). Резонансный контур оканчивался проволочной петлей D , внутри которой и находился сосуд с исследуемым раствором. В растворе благодаря индукции возникали вихревые токи, сила которых зависела от электропроводности раствора. Затухание колебаний в контуре II зависит, в свою очередь, от силы вихревых токов. Сила тока в контуре II определялась резонансным контуром III , состоявшим из термоэлемента I и гальванометра G . Резо-

нансный контур состоял из двух параллельных проводов, проходящих через стенку W , за которой находились винты, позволяющие изменением длины проводов настраивать контур.

Очень точный метод исследования дисперсии электропроводности, основанный на другом принципе, дал Дейб-

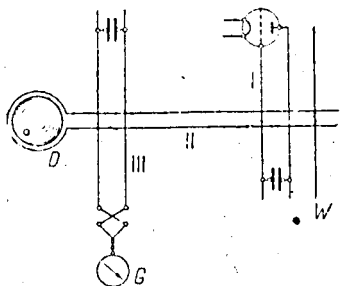


Рис. 20.

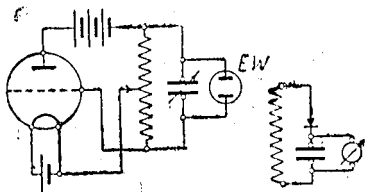


Рис. 21.

нер ¹¹. У него исследуемый раствор (рис. 21) включался параллельно конденсатору прямо в первичном контуре. Интенсивность колебаний измерялась резонансным контуром с детектором и гальванометром. Чувствительность метода была настолько велика, что изменение электропроводности на 20% увеличивало отброс стрелочного гальванометра с 30 на 90 делений шкалы.

Все эти методы требуют градуировки по какому-нибудь стандартному электролиту; обычно пользуются KCl. Откладывая сопротивления при низких частотах как абсциссы и показания гальванометра, получающиеся при введении того же раствора в контур высокой частоты как ординаты, мы получаем кривую типа, изображенного на рис. 22.

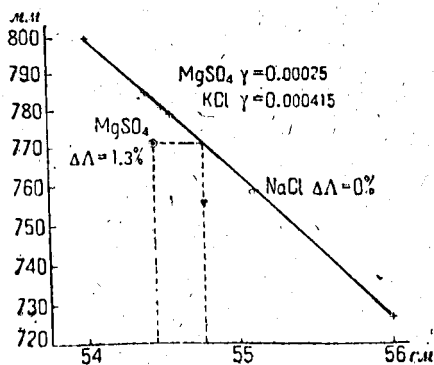


Рис. 22.

Если определить затем высокочастотную и низкочастотную электропроводность какого-либо электролита, например, MgSO₄, то мы получим точку, уже не лежащую на градуировочной кривой, откуда следует, что растворы KCl и MgSO₄, имеющие при низких частотах одинаковые проводимости, имеют различные проводимости при высоких частотах. Проводя прямую параллельную оси абсцисс до пересече-

ния с кривой AB , мы находим ту низкочастотную электропроводность KCl , которая соответствует высокочастотной электропроводности $MgSO_4$ и по ней определяем относительное процентное изменение электропроводности.

В общем, результаты измерений подтверждают теоретические выводы: К сожалению, все работы относятся к постоянным длинам волн, заключенным в сравнительно узких пределах, приблизительно от 1 до 100 μ , поэтому собственно кривой дисперсии мы не имеем. Обычно теоретические значения, как показывает табл. 7, отличаются от экс-

ТАБЛИЦА 7

Экспериментальное значение		Теоретическое значение	
$C \cdot 10^4$	$\Delta\Delta$ относительно KCl (в $\%$)	$C \cdot 10^4$	$\Delta\Delta$ относительно KCl (в $\%$)

 $CuSO_4$ (по Бренделю)

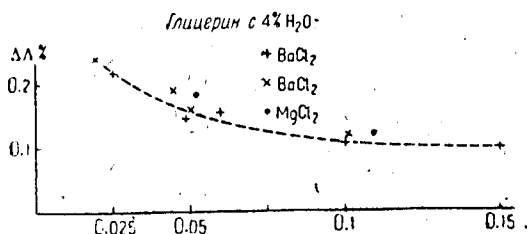
0,9	10,3	1	11,3
1	12,5	1,25	11,8
1,4	12,1	2,5	14,9
2	14,4	4	16,1
2,5	16,4	5	16,8
4,5	14,8	7,5	16,2
6	13,2	10	15,6
6,5	14,4	20	12,5
9	13,6	30	9,3
10	13,0	40	7,0
15	12,3	50	6,1
20,5	11,7	—	—
25	10,6	—	—
30	8,4	—	—
40	7,2	—	—
50	4,0	—	—

 $MgSO_4$

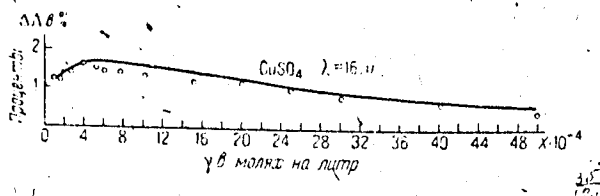
1,1	11,0	1	9,8
2,5	11,0	2	11,2
4,5	10,4	4	11,3
10	9,5	6	10,6
15	6,4	9	9,2
20,5	6,0	16	6,0
31	3,7	25	4,0
48	2,8	36	2,2
—	—	49	1,9

периментальных не более чем на несколько процентов, что, принимая во внимание трудности измерений, можно признать удовлетворительным согласием теории с опытом. Общій ход зависимости дисперсии от концентрации, как

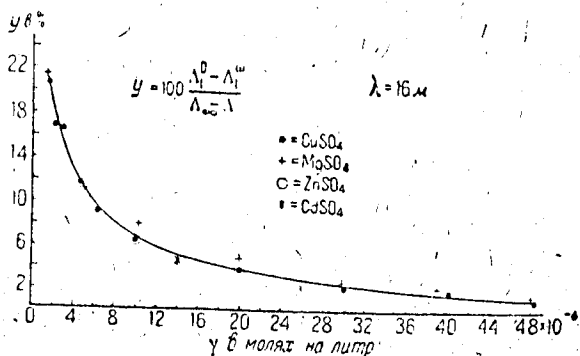
показывают рис. 23—25, взятые из работ Бренделя * и Гертнера, также согласуются с теорией. При малых длинах



волн имеется всегда опасность наткнуться на область аномальной дисперсии самого растворителя, особенно при



изучении неводных растворов. Однако путаница, которая может произойти при этом, легко может быть исключена



изучением абсорбции воды соответствующей длины в чистом растворителе. Вязкость влияет чрезвычайно сильно. Гертнер ¹⁷ вычислил, что в глицерине время релаксации

* „Phys. Zeit.“, 32,307 (1931).

в 181 раз больше, чем в воде при той же температуре. При концентрации $0,05 \frac{M}{L}$ для $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (т. е. далеко за границами применения теории) наблюдался эффект равный 507%. Аномальную дисперсию Гертнер считает исключенной и полагает, что может играть роль изменение каталитических сил при больших частотах. Эффект изменялся при прибавлении воды весьма сильно, как показывает табл. 8:

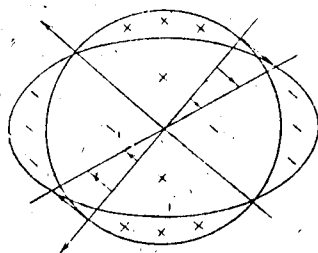


Рис. 26.

ТАБЛИЦА 8

H_2O (в %)	Эффект Дебая-Фалькенхагена (в %)
4	274
10	140
20	59,5
50	1,8

Дейбнер¹² разработал метод, позволяющий определять электропроводность при высокой частоте калориметрическим способом.

Сущность метода сводится к определению теплового эффекта прохождения тока через исследуемый раствор. Термометром служит сам раствор, помещаемый в сосуд с очень узким горлышком. Особенно чувствительным этот метод оказывается при пользовании в качестве индикатора температуры дифференциальным воздушным манометром, одно колено которого окружено стандартным, а другое — исследуемым раствором электролита*.

Спарт⁴¹ исследовал недавно по методу Бренделя-Зака высокочастотную электропроводность смесей $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ с KCl , HCl и KOH . По измерениям Бренделя дисперсия для этих веществ очень мала, несмотря на это прибавление их к $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ сдвигает довольно значительно максимум дисперсии в область меньших концентраций, иначе говоря, уменьшает время релаксации. Поскольку теория электропроводности смесей не разработана даже для малых частот, полное истолкование этого эффекта в настоящее время невозможно.

Интересно отметить, что согласие экспериментальных результатов с теорией в области малых концентраций хуже, чем в области средних. Связано ли это с какими-

* Вип показал, что его „баретерный“ метод применим также и для изучения электропроводности при высоких частотах.

либо принципиальными недостатками методики или, наоборот, говорит о недостаточности самой теории, сейчас сказать трудно. Может быть, тут сказывается зависимость катафоретических сил от частоты, уменьшающаяся при повышении концентрации.

§ 4. Нам остается рассмотреть еще вопрос о применении основных положений теории к вопросу о вязкости растворов электролитов. На первый взгляд кажется, что этот вопрос не связан совершенно с вопросами электропроводности растворов, которым, главным образом, посвящена наша статья. Однако это неверно. Во-первых, теория электропроводности, вязкости и, вообще, всех неравновесных, но стационарных процессов опирается на одно и то же уравнение, выведенное в точной форме Онзагера; во-вторых, сама физическая картина явлений, происходящих при течении раствора, напоминает в некоторых отношениях картину явлений, происходящих при прохождении тока через раствор. В данном случае равновесное состояние ионной атмосферы нарушается течением жидкости, благодаря которому ионы, находящиеся в различных областях ионной атмосферы, получают различные скорости, зависящие от скорости окружающего их раствора. Эти скорости прибавляются к скоростям, имеющимся у ионов, благодаря броуновскому движению. В результате получается то же, что можно наблюдать на ряде параллельных дорог, приспособленных для различных видов движения. Если мы едем по середине дороги на грузовике, направо от нас едут велосипедисты, параллельно им движутся экипажи, запряженные лошадьми, а дальше идут пешеходы, то ясно, что пешеходы будут отставать от лошадей, лошади — от велосипедистов, а велосипедисты — от грузовика. Слева будут, наоборот, двигаться более быстрые виды транспорта: пассажирские автобусы, мотоциклы и легковые автомобили, которые будут обгонять наш грузовик и друг друга. Если мы представим себе, что движение регулировано так, что разность скоростей едущих на двух соседних полосах нашего шоссе одинакова, то мы получим подобие текущей жидкости. Если связать находящиеся на одной прямой ездовых эластичной лентой, то ясно, что, как они придут в движение, лента растянется и искривится. Если эта лента очень прочна, то она, в конце концов, заставит все связанные экипажи двигаться как одно целое, справа будет бежать задыхаясь пешеход, налево рваться вперед легковой автомобиль. В текущем растворе происходит нечто подобное (рис. 26): все ионы, находящиеся ниже центрального иона, движутся медленнее его и выходят за пределы, соответствующие неподвижной ионной атмосфере. Наоборот, ионы, находящиеся выше центрального

иона, движутся быстрее и обгоняют его, выходя за пределы старой ионной атмосферы. Кулоновские силы взаимодействия, действуя как эластические ленты в нашем примере, не позволяют однако, ионной атмосфере расплзтись окончательно: вместо расплзания получается скашивание, превращающее шарообразную ионную атмосферу в эллипсоидальную. Эта дополнительная сила, стремящаяся уменьшить относительную скорость движения ионов, находящихся в соседних слоях жидкости, и вызывает увеличение вязкости, являющейся количественной мерой подвижности слоев жидкости друг относительно друга. Математическая интерпретация этой картины для простейшего случая электролита с ионами одинаковой подвижности и валентности (например KCl), произведенная Фалькенхагеном и Доле, а для общего случая Фалькенхагеном¹³, привела к следующей простой формуле:

$$\eta = \eta_0 (1 + A \sqrt{c}), \quad (25)$$

η обозначает здесь вязкость раствора, η_0 — вязкость чистого растворителя, c — молярная концентрация. Константа A определяется уравнением:

$$A = \frac{1}{60 \eta_0 \sqrt{DKT}} \frac{\sqrt{N} e z}{\sqrt{8000 \pi}} \left\{ \frac{u_1 + u_2}{2 u_1 u_2} - \frac{2 (u_1 - u_2)^2 (1 - \sqrt{2})^2}{u_1 u_2 (u_1 + u_2)} \right\}.$$

Все обозначения прежние, кроме

$$u_1 = \frac{1}{\rho_1}; \quad u_2 = \frac{1}{\rho_2}.$$

Вводя значения подвижности ионов l_i , определяемые уравнениями:

$$\mu_0 = \Sigma l_i; \quad l_i = u_i \cdot 15,35 z_i \cdot 10^{-8},$$

получим:

$$A = \frac{1,45 z^2}{\eta_0 \sqrt{2DT}} \left\{ \frac{l_1 + l_2}{4 l_1 l_2} - \frac{(l_1 - l_2)^2 (1 - \sqrt{2})^2}{l_1 l_2 (l_1 + l_2)} \right\}. \quad (26)$$

Таблица 9 показывает сравнение значений A , вычисленных по формуле (26) и определенных экспериментально. Как видно, согласование в некоторых случаях очень хорошее, иногда чрезвычайно плохое.

Финкельштейн¹⁶, исходя из основ теории вязкости растворов Эйнштейна, пришел к заключению, что изменение времени релаксации дипольной атмосферы под влиянием поля ионов должно также приводить к изменению вязкости ра-

ТАБЛИЦА 9

Электролит	Λ теоретич.	Λ эксперимент.	$t^\circ \text{C}$
LiNO_3	0,0069	0,0082	18
LiJO_3	0,0095	0,0108	18
KJ	0,0048	0,0029	18
KCl	0,0049	0,0052	18
LiCl	0,0067	—	18
HCl	0,0021	0,0021	18
HNO_3	0,0021	0,0023	18
CsNO_3	0,0048	0,0103	18
CsNO_3	0,0044	0,0149	0
BaCl_2	0,0147	0,0201	25

створа. Предполагаемый эффект должен возрастать пропорционально концентрации растворенного электролита и выражается формулой:

$$\frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_0} = R^3 \left[1 + \frac{25}{84} \left(\frac{\alpha \Sigma \mu}{KT} \right)^2 \frac{1}{R^4} + \right. \\ \left. + \frac{1469}{232848} \left(\frac{\alpha \Sigma \mu}{KT} \right)^4 \frac{1}{R^8} \right] c_1 \cdot 6,34610^4, \quad (27)$$

R обозначает здесь радиус иона, μ — дипольный момент молекул растворителя, α — неопределенный численный множитель, значение которого лежит между 1 и $1/D$. Однако Фалькенхаген считает, что эффект, предсказанный Финкельштейном, если и существует в действительности, то должен быть чрезвычайно малым, и предполагает даже, что в количественном отношении выводы Финкельштейна неправильны*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bennowitz, C. Wagner и Küchler, Phys. Zeit., 30, 623 (1929).
2. N. Bjerrum, Zeit. f. Electrochem., 24, 52 (1918); Zeit. f. anorg. u. all. Chem. 109, 275 (1920).
3. Blumentritt, Ann. d. Physik, Bd. 85, S. 812 (1928).
4. Blumentritt, Ann. d. Physik, F. 5, Bd. 1, 195 (1929).
5. Boltwood, Zeit. f. phys. Chem., 22, 132 (1897).
6. Born, Zeit. f. Physik, Bd. I, 278 (1920).
7. Bredig, Zeit. f. phys. Chem., 13, 191 (1894).
8. Brendel, Mittelstaedt u. Sack. Phys. Zeit., Bd. 38, S. 576 (1929).
9. Debye u. Hückel, Phys. Zeit., Bd. 24, S. 185 (1923).
10. Debye u. Falkenhagen, Phys. Zeit., 29, 121, 401 (1928).

* „Indessen sind die Finkelsteinschen Überlegungen nicht quantitativ“. Phys. Zeit., Bd. 31, S. 763 (1932).

11. Deubner, Phys. Zeit., 30, 946 (1929).
12. Deubner, Phys. Zeit., Bd. 33, 223 (1932).
13. Falkenhagen u. Dole, Phys. Zeit., 30, 611 (1929), 32, 747 (1931).
14. Falkenhagen, Phys. Zeit., Bd. 32, S. 353 (1931).
15. Falkenhagen, Phys. Zeit., 32, 763 (1931).
16. B. Finkelstein, Phys. Zeit., 31, 130, 165 (1930).
17. Gaertner, Phys. Zeit., 32, 919 (1931).
18. Gelmann u. Zahn, Ann. d. Phys., 80, 191 (1925).
19. J. Ghosh, Z. f. Phys. Chem., 98, 211 (1921).
20. P. Hertz, Ann. d. Phys., (4), 37, 1 (1912).
21. Jones H. C. and A., Publ. of Carn. Inst., N. 170, 191 (1912).
22. Jones a. Josefs, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 1049 (1928).
23. Jones and Dole, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 2950 (1929).
24. Joos u. Blumentritt, Phys. Zeit., 28, 836 (1927).
25. Kjellin, Zeit. f. phys. Chem., 77, 192 (1911).
26. G. Lewis, Zeit. f. phys. Chem., 61, 129 (1907).
27. Lewis a. Randall, Thermodynamics a. t. free energy (1923).
28. R. Lorenz, Raumerfühlung und Ionenbeweglichkeit (1922).
29. R. Lorenz u. Michael, Zeit. f. anorg. Chem., 116, 161 (1921).
30. Malsch u. M. Wien, Annal. d. Physik., Bd. 83, S. 805 (1927).
31. Melcher, nur. no Landolt-Bernstein, Ph. Ch. Taf. Erg., Bd. 1, 599
32. Milner, Phil. Mag., 23, 551 (1912); 25, 743 (1913).
33. Mituschima u. Sack, Phys. Zeit., 31, 811 (1930).
34. Noyes, Zeit. f. phys. Chem., 70, 356 (1910).
35. Onsager, Phys. Zeit., Bd. 27, 383 (1926); 28, 277 (1927).
36. Ostwald, Allg. Chemie., Leipzig (1893).
37. Rieckhoff, Ann. d. Phys., (5), 2, 577 (1929).
38. Schedlovsky, Journ. Amer. Chem. Soc., V. 52, 1793 (1930).
39. Schedlovsky, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1411 (1932).
40. Семенченко, Ерофеев и Серпинский, Журнал общей химии, т. II, стр. 873, 1932.
41. Spaght, Phys. Zeit., Bd. 33, 534 (1932).
42. Stearn, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 670 (1922).
43. Sutherland, Phil. Mag., 12, 1 (1907).
44. C. Wagner, Elektrotechnische Zeit., Bd. 33 (1912).
45. P. Walden, Zeit. Phys. Chem., 2, 49 (1888).
46. M. Wien, Ann. d. Phys., 83, 327 (1927); 85, 795 (1928).
47. M. Wien, Phys. Zeit., 32, 545 (1931).
48. Zahn, Zeit. f. Phys., 51, 350 (1928).