

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ТРУДАХ
А. С. САВЕЛЬЕВА

Е. А. Будрейко

Александр Степанович Савельев (1820—1860) был известным ученым середины XIX в., труды которого по электрохимии способствовали развитию правильных взглядов на явления поляризации электродов и электропроводность растворов электролитов.

Работы А. С. Савельева в области изучения процессов поляризации в последнее время освещались в нашей литературе [1—3]. Исследования же его по электропроводности растворов еще не нашли должного отражения. Между тем эти исследования представляют исторический и научный интерес.

В настоящей статье мы рассмотрим работы А. С. Савельева в области электропроводности водных растворов.

Вопросу изучения электропроводности растворов электролитов А. С. Савельев посвятил докторскую диссертацию «О гальванической проводимости жидкостей» [4], явившуюся результатом исследований, проведенных им в 1845—1846 гг.

В первой части этой работы автор критически рассмотрел исследования многих ученых того времени по электропроводности растворов; вторая, экспериментальная часть, посвящена изучению электропроводности серной кислоты. Тот факт, что А. С. Савельев занялся исследованием электропроводности именно серной кислоты, — не был случайным, так как «это, — по его мнению, — имело прямое применение к наиболее удобнейшему устройству гальванических батарей».

Данные де-ля-Рива, Ленца, Беккерели, Маттеуччи по проводимости серной кислоты А. С. Савельев сопоставлял со своими.

Многие ученые того времени подходили к изучению электропроводности водных растворов, связывая ее изменение с влиянием формы, длины, сечения сосудов и т. д. Такой метод исследования электропроводности, способствуя накоплению некоторого фактического материала, не давал возможности ученым выяснить сущность явления электропроводности, ибо не концентрировал внимания на вопросе о состоянии растворенных веществ.

Хотя А. С. Савельев и считал, что электропроводность растворов зависит от формы, длины и т. д. сосуда, он, однако, стремился, в первую очередь, понять, как зависит электропроводность раствора электролита от его способности к распаду на заряженные частицы, ионы. В связи с этим он исследовал главным образом влияние на величину электропроводности разбавления раствора водой, повышения температуры и т. д.

Рассмотрим кратко методику исследования электропроводности серной кислоты, которую применял А. С. Савельев.

Для измерения электропроводности А. С. Савельев использовал агометр Якоби *, гальванометр, батареи Даниэля, сосуд, куда наливалась серная кислота для измерения ее электропроводности. Электродами служили цинковые амальгамированные пластины. Перед измерением электропроводности устанавливалась желаемая температура раствора. Числовые значения сопротивления жидкости А. С. Савельев измерял количеством витков агометра, для чего им была выведена следующая формула:

$$x = a' - a - \frac{F'}{F' - F} [(a' - a) - (a''' - a'')],$$

где x — сопротивление столба жидкости определенной длины;

F' и F — силы тока, соответствующие двум параллельным измерениям; a — показания агометра для силы тока F при измерении с включенным раствором кислоты; a' — показания агометра для той же силы тока F с отключенным раствором; a'' и a''' — соответствующие показания агометра для силы тока F_1 .

* Агометр состоял из мраморного цилиндра с намотанной на его поверхности нейзильберовой или платиновой проволокой. Каждый оборот проволоки соответствовал определенному сопротивлению. Подключая в цепь определенное число витков проволоки агометра, можно было менять в ней сопротивление.

Достоин внимания тот факт, что А. С. Савельев, используя далекую от совершенства лабораторную технику своего времени, в основном правильно нашел ход изменения электропроводности серной кислоты с ростом ее концентрации.

Так, им было установлено, что электропроводность серной кислоты достигает максимума при концентрации, близкой к 30%. Это соответствует и современным данным для удельной электропроводности. А. С. Савельев так описывает измерение электропроводности с ростом концентрации: «Начиная с самого слабого раствора (уд. в. = 1,003) сопротивление, с увеличением концентрации уменьшается до концентрации, которой уд. в. = 1,215, сначала весьма быстро, затем медленнее от удельного веса 1,215, при котором кислота оказывает наибольшую проводимость, сопротивление снова увеличивается, сначала очень медленно до удельного веса 1,4 затем с большей, возрастающей, быстротой».

Если сравнить эти данные с величинами удельной электропроводности, то можно убедиться в том, что А. С. Савельев дал верную картину не только хода изменения электропроводности серной кислоты, но и скорость ее изменения с концентрацией.

Перейдем к выводам, которые были сделаны А. С. Савельевым после рассмотрения результатов своих опытов. Он отмечает, что прохождение тока всегда связано с «разложением» молекул электролита на части — ионы. Поэтому «все те обстоятельства, которые препятствуют разложению, должны также ослаблять и проводимость, и, наоборот, все обстоятельства, облегчающие разложение, должны увеличивать и проводимость». Обстоятельствами, облегчающими разложение растворенных веществ, А. С. Савельев справедливо считал увеличение температуры и разбавление раствора водой. Он полагал, что с повышением температуры частицы жидкости делают подвижнее, сцепление и сила сродства между их элементами (ионами) уменьшаются, а это облегчает «разложение», увеличивая электропроводность. В этом же направлении действует и разбавление электролитов водой, ибо «проводимость жидкостей, как мы сказали, должна увеличиваться вместе с удобоподвижностью частиц их; если жидкое тело представляет массу не совершенно жидкую, но вязкую, подобно сиропу, то проводимость ее должна быть совершенно ничтожна или весьма незначительна».

Исходя из этих соображений, А. С. Савельев дал объяснение полученному им максимуму электропроводности для раствора серной кислоты. Он считал, что рост электропроводности при разбавлении водой обуславливается увеличением числа распадающихся молекул кислоты. Проводимость по этой причине растет до определенной величины — максимума электропроводности. Дальнейшее же прибавление воды, по А. С. Савельеву, оказывает отрицательное влияние на электропроводность, так как скажется худшая проводимость частиц воды.

Будучи убежденным в том, что электропроводность растворов всегда связана с распадом молекул электролита на заряженные частички, ионы, А. С. Савельев распространяет эту свою идею и на прохождение через раствор слабых токов. Он не был согласен с Фарадеем, утверждавшим, что для прохождения слабых токов должны существовать какие-то свои законы, сходные с законами для протекания тока через металлы.

«Фарадей, а за ним и некоторые другие физики, не принимают, — писал А. С. Савельев, — связи между этими двумя процессами, полагая, что слабые токи могут проходить через жидкость, не разлагая ее, и что, следовательно, проводимость жидкостей при слабых токах несколько не отличается от проводимости твердых тел».

Лучшим доказательством разложения электролитов при прохождении слабых токов А. С. Савельев считает поляризацию электродов, которая всегда обнаруживается при этом.

Вопреки взгляду Фарадея, А. С. Савельев принимает, что прохождение тока через раствор всегда сопровождается разложением, ибо электропроводность жидкостей происходит только вследствие их «разложения», с которым она неразрывно связана.

«Разложение» жидкости при прохождении тока, по А. С. Савельеву, такое же естественное явление, как нагревание проволоки и приобретение ею электромагнитных свойств при тех же условиях.

Сознавая, что фактический материал по электропроводности еще очень мал для окончательного решения вопроса о проводимости растворов, А. С. Савельев правильно предвидел дальнейшие пути развития электрохимии в этой области. Исследователям еще предстоит, по его мнению, решить, в какой связи находится сопротивление с химическим составом жидкостей, с силою химического сродства разнородных атомов, составляющих его, как объяснить изменения сопротивлений при смешении растворенных тел; предстоит определить влияние температуры на электропроводность.

«Нам остается желать, — писал А. С. Савельев в заключение своей работы, — в будущем более точных и обширных исследований и тогда связь сопротивления с химическим составом, теплопроводностью и другими молекулярными свойствами откроется, вероятно, сама собою».

Работа А. С. Савельева по электропроводности жидкостей была высоко оценена современниками [5].

В 1855 г. по рекомендации Э. Х. Ленца и Б. С. Якоби А. С. Савельев за свою работу был удостоен Демидовской премии [6].

Таким образом указание А. С. Савельева на то, что электропроводность раствора,

электролита зависит от обстоятельств облегчающих распадение его молекул на ионы, (например, повышение температуры, разбавление водой) даст право считать его одним из предшественников Аррениуса.

А. С. Савельев показал также, что прохождение слабых токов через раствор электролита подчиняется законам электролиза Фарадея.

Поступила
14.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 22, 355, 1953.
 2. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии, 28, 1701, 1954.
 3. И. И. Искольдский, Природа, № 1, 79, 1950.
 4. А. Савельев, О гальванической проводимости жидкостей, Казань, 1853.
 5. «Отечественные записки», т. 92, отд. 3, 30, 1854.
 6. Двадцать четвертое присуждение учрежденных П. Н. Демидовым наград, СПб, 1855, стр. 86.
-