

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗ ИСТОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

(К столетию со дня рождения Сванте Аррениуса)

В текущем году исполняется 100 лет со дня рождения крупнейшего физико-химика шведского ученого С. Аррениуса — основателя теории электролитической диссоциации. Создание этой теории, которая привела к более глубокому пониманию истинной природы растворов, явилось крупнейшим завоеванием научной химической мысли конца XIX столетия.

Однако, по признанию самого Аррениуса [1], ни одна теория не создается одним человеком*. Создание теории электролитической диссоциации явилось завершающим этапом исследований ряда ученых, предшественников Аррениуса.

Мысль о том, что растворенные соли распадаются на заряженные разноименные частицы, относится к первой четверти XIX в. и связана с именем литовского химика Т. Гроттуса. В своей работе «Разложение воды и растворенных в ней тел гальваническим током» [2], опубликованной в 1805 г. и явившейся результатом экспериментальных исследований, Т. Гроттус, основываясь на положении о непосредственной связи электрических и химических процессов, выдвинул первую теорию электропроводности. В данной работе он высказал идею о том, что между частями молекул под действием тока происходит непрерывный взаимный обмен, обуславливающий перенос тока через раствор. В дальнейшем он развил эту же идею в своей обширной статье «О химическом действии света и электричества» [3] и пришел к взгляду, что взаимный обмен заряженных частей молекул имеет место и без пропуска через раствор тока.

Воззрения Т. Гроттуса на состояние растворенных солей на много десятилетий определили науку того времени и поэтому не обратили на себя должного внимания. Тем не менее, его теория электропроводности господствовала в науке вплоть до последнего времени. К идее о взаимном обмене частей молекул приходит самостоятельно в 1839 г. Гей-Люссак [4]. Рассматривая смеси водных растворов двух различных солей, он пришел к заключению, что в таких случаях в растворе будет присутствовать четыре соли, например, в смеси K_2SO_4 и $Ca(CH_3COO)_2$ будут существовать также и KCH_3COO и $CaSO_4$. Свою гипотезу Гей-Люссак назвал «принципом независимых перемещений между кислотами и основаниями»** или принципом «эквиполярности». Согласно этому принципу, как видно, Гей-Люссак предполагал наличие постоянного обмена между составляющими молекулы частями.

Особенно двинулось вперед исследование различных свойств растворов во второй половине XIX в. Это было обусловлено, в основном, двумя обстоятельствами: ростом химического производства и усовершенствованием количественных методов изучения различных свойств растворов. В это время появляется большое количество как теоретических, так и экспериментальных трудов по физике и химии [5—6].

В 1857 г. появилась работа Р. Клаузиуса «О проводимости электричества в электролитах» [7], в которой он, распространяя закон Ома на электролиты, пришел к выводу, что в их растворах существуют распавшиеся на ионы молекулы. Теория электропроводности Р. Клаузиуса получила широкую известность. Многие ученые ссылались на нее, чтобы объяснить природу электропроводности, диффузии, скоростей химических реакций и т. д. в растворах.

К мысли о самопроизвольном распаде молекул электролитов в растворах во второй половине XIX в. приходит ряд исследователей. В 1953 г. в докторской диссертации А. С. Савельев [8], опровергая взгляд М. Фарадея, показал, что прохождение слабых токов через раствор электролита также подчиняется законам электролиза.

* В указанной монографии С. Аррениус писал, в частности, что он часто, «находил полезным обращаться к историческим данным, особенно в свете того, чтобы дать гармоническое развитие данного предмета, обстоятельство, которое часто забывается до такой степени, что физико-химия обычно представляется так, как будто бы она явилась подобно Минерве, выскочившей совершенно развитой из головы Юпитера».

** Напомним, что во время Гей-Люссака за кислоту принимались ангидриды кислот, например SO_3 , за основание — окислы металлов, например NaO .

Он полагал, что «разложение» электролитов на ионы облегчается разбавлением раствора водой и повышением его температуры.

Используя эти соображения, А. С. Савельев объяснял полученный им максимум электропроводности для растворов серной кислоты.

В 1858 г. В. Гитторф [9] в статье «О переносе ионов во время электролиза» также высказался за самопроизвольный распад молекул электролитов на ионы.

К тому же выводу пришел в 1880 г. Г. Гельмгольц [10], считая, что «свободному движению положительно и отрицательно заряженных ионов не препятствуют никакие иные (химические) силы, как только силы их электрических притяжений и отталкиваний».

Исходя совершенно из других данных, к мысли о самопроизвольном распаде молекул электролитов пришли также Ф. Кольрауш [11] (эквивалентная электропроводность — аддитивная величина), И. Лонг [12] (диффузия и электропроводность — результат движения самопроизвольно распавшихся молекул).

Для изучения свойств растворов большое значение имели исследования Ф. Рауля [13] по криоскопии. После своих фундаментальных исследований он предположил, что растворы обладают аддитивными свойствами, которые обуславливаются положительными и отрицательными радикалами растворенных солей. Он утверждал, что «большинство физических действий, производимых солями, растворенными в воде являются суммой действий, производимых в отдельности электроположительными и электроотрицательными радикалами, которые входят в состав соли и которые действуют так, как будто они просто смешаны в жидкости». Таким образом, Ф. Рауль вплотную подошел к гипотезе о диссоциации растворенных солей на ионы. Но, несмотря на это, он не смог объяснить значительного понижения точек замерзания водных растворов неорганических солей по сравнению с точками замерзания растворов тех же солей в органических растворителях.

Как известно, это смогла сделать только теория электролитической диссоциации С. Аррениуса. Важную роль в появлении работ С. Аррениуса по электропроводности растворов сыграли труды нашего соотечественника Р. Э. Ленца [14] — сына известного русского академика Э. Х. Ленца. На труды Р. Э. Ленца неоднократно ссылаются С. Аррениус [15], И. А. Каблуков, В. Остальд и другие химики и физики. А. И. Штенштейн в своей монографии совершенно справедливо отмечает: «Работы Ленца привлекли внимание Аррениуса и были одним из важных стимулов при выборе им темы своей докторской диссертации «Исследования о гальванической проводимости электролитов» [16].

В чем же основная заслуга Р. Э. Ленца? В своих исследованиях электропроводности он впервые применил нормальность растворов [17]. Это нововведение оказалось весьма целесообразным, так как дало возможность связать электропроводность растворов со свойствами растворенных молекул. Отметим, что в то время ученые использовали весовые процентные концентрации. Результаты его исследований показали, что эквивалентные проводимости всех исследованных им неорганических солей уменьшаются с возрастанием концентрации растворов и увеличиваются с их разбавлением [18]. В связи с этим он определяет предельную электропроводность графическим путем. Этим вопросом заинтересовался двумя годами позднее Ф. Кольрауш, который, исходя из подвижностей ионов, нашел для предельной электропроводности соответствующее уравнение. Р. Э. Ленц [19] впервые провел количественные исследования электропроводности в неводных растворах. Говоря о воде как растворителе, он считал, что она может играть «одну из двух ролей: она или приводит вещество в такое состояние, при котором прохождение тока вообще возможно, или же оказывает некоторое механическое сопротивление движению частиц ионов, образующихся при электролизе». При этом Р. Э. Ленц приходит к выводу, что при растворении солей и кислот они становятся более электропроводными. Так, безводная соляная кислота — не проводник, водный ее раствор «принадлежит к числу наилучше проводящих электролитов». Поэтому он допускает, что молекулы солей, кислот и оснований при растворении распадаются на более мелкие «частицы» — ионы.

К идее о распаде растворимых солей на части при изучении скорости растворения металлов пришел в 1881 г. Н. И. Каиндер [20].

Итак, во второй половине XIX в. ученые различными путями приходят к одному и тому же выводу: молекулы электролитов распадаются в растворе на заряженные частицы — ионы.

Однако для окончательного решения этого вопроса потребовалась напряженная работа выдающихся ученых конца прошлого века. Впервые разрозненные взгляды исследователей на самопроизвольное распадение молекул электролитов на ионы были обобщены в 1884 г. С. Аррениусом [15] в виде теории, и в этом его великая заслуга. Он дал количественные определения электропроводности в зависимости от «степени диссоциации», понятия, введенного им для характеристики способности электролитов распадаться на ионы. Способностью молекул электролитов давать в растворах ионы С. Аррениус объяснял реакционную способность растворов. В 1887 г. он [21] показал, что поправочный коэффициент i в уравнении Вант-Гоффа $PV = iRT$ можно вычислить, исходя из представлений теории электролитической диссоциации. Оказалось, что значения i , найденные из электропроводности, осмотического давления, криоскопии и эбуллиоскопии растворов элек-

тролитов были очень близки друг к другу. С. Аррениус объяснил с позиций теории электролитической диссоциации закон независимого движения ионов и постоянство теплот нейтрализации кислот сильными основаниями. Все это оказало решающее влияние на последующие исследования в области растворов.

Существенными недостатками теории электролитической диссоциации являлось то, что она была не применима к растворам сильных электролитов и не учитывала взаимодействие между растворенным веществом и растворителем.

И. А. Каблуков [22], В. А. Кистяковский [23], опираясь на исследования Д. И. Менделеева, впервые показали, что в водных растворах ионы гидратированы. Восприняв основы теории С. Аррениуса, И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский уже в своих первых работах показали необходимость объединения химической теории растворов Д. И. Менделеева и теории электролитической диссоциации С. Аррениуса. Сейчас общепризнано, что взаимное обогащение химической теории растворов и теории электролитической диссоциации дает возможность глубже проникнуть в истинную природу растворов.

Е. А. Будрейко

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Arrhenius, Theories of solutions, London, 1923, Introduction, p. p. XVIII—XVIII.
2. T. Grotthuss, Ostwald's Klassiker, No. 152, Leipzig, 1906, s. s. 3—12.
3. T. Grotthuss, Ostwald's Klassiker, No. 152, Leipzig, 1906, s. s. 151—181.
4. M. Gey-Lussac, Ann. de Chemie, 1839, 70, p.p. 407—434.
5. A. Williamson, Phil. Mag., 1850, 37, p.p. 350—362.
6. H. Sainte-Claire-Deville, Compt. Rend., 1857, 45, p.p. 857—861.
7. R. Clausius, Ann. d. Physik, 1857, 101, s. s. 338—349.
8. А. С. Савельев, О гальванической проводимости жидкостей, Казань, 1953.
9. W. Hittorf, Ann. d. Physik, 1858, 103, s. s. 50—72.
10. H. Helmholtz, Ann. d. Physik, 1880, 11, s. s. 737—759.
11. F. Kohlrausch, Ann. d. Physik, 1879, 6, s. s. 169—432.
12. I. Long, Phil. Mag., 1880, 9, p. p. 313—329 и 413—432.
13. F. M. Raoult, Compt. Rend., 1885, 4, p.p. 401—430.
14. Е. А. Будрейко, Вторая научная конференция аспирантов и младших научных сотрудников, Институт истории естеств. и техн. АН СССР, 1956, стр. 11—16.
15. S. Arrhenius, Ostwald's Klassiker, No. 160, Leipzig, 1907, S. 3.
16. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований, Госхимиздат, 1949, стр. 48.
17. Р. Э. Ленц, Журнал русского физико-химического общества, ч. хим., 1877, т. 9, вып. 3, стр. 57—58.
18. Р. Э. Ленц, Bullet. de l'Acad. de Sc.S-Petersb., 1877, 10, стр. 299—323.
19. Р. Э. Ленц, Известия технолог. института, 1884, 4, стр. 1—91.
20. Н. Н. Каяндер, Журнал русского физико-химич. общ., ч. хим., 1881, 13, вып. 3, 5, 7, стр. 246—268, 331—343, 457—479.
21. S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, Bd. 1, S. S. 631—645.
22. И. А. Каблуков, Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии, М., 1891.
23. В. А. Кистяковский, Zeitschr. f. Phys. Chem. 1890, 6, 97—121.