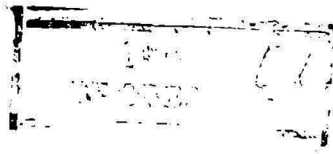


541  
X40

12

НБ  
УДУНТ  
(ПБТ)

✓ 541.138.2  
К 44



Проф. В. А. Кистяковскій.

Провер. 48 г.

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

часть I

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

1912.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)



НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## Предисловіе къ первой части Электрохиміи.

---

Въ составъ первой части вошла первая половина курса Электрохиміи, читаемаго мной на Металлургическомъ Отдѣленіи С.-Петербургскаго Политехническаго Института Императора Петра Великаго; сюда отнесены «основные законы», примѣняемые въ Электрохиміи, и явленія, связанныя съ гальваническимъ токомъ въ водныхъ и отчасти въ не-водныхъ растворахъ. Подробное изложеніе явленій въ не-водныхъ растворахъ отнесено ко второй части, туда-же отнесено ученіе о гальваническихъ элементахъ и электролизѣ.

Я долженъ принести искреннюю благодарность Металлургическому Отдѣленію и Совѣту С.-Петербургскаго Политехническаго Института Императора Петра Великаго, оказавшимъ матеріальную поддержку изданію курса Электрохиміи.

*Вл. Кистяковскій.*

23 мая 1912 г.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

# ОГЛАВЛЕНИЕ.

	<i>Стр.</i>
Предисловіе.	III
Оглавленіе.	V
Введеніе. . . . .	1
Глава I. Историческая справка . . . . .	5
§ 1. Статическое электричество. Искра . . . . .	5
§ 2. Вольта . . . . .	7
§ 3. Дэви . . . . .	8
§ 4. Берцелиусъ . . . . .	9
§ 5. Фарадей . . . . .	11
§ 6. Гельмгольцъ . . . . .	13
Глава II. Основные законы и единицы измѣренія. . . . .	14
§ 1. Системы единицъ . . . . .	14
§ 2. Эргъ. Дина. Джоуль . . . . .	15
§ 3. Уатъ. Лошад. сила. Англійскій I H. P. . . . .	15
§ 4. Граммъ-калорія и механическій эквивалентъ . . . . .	16
§ 5. Разложеніе электрической энергіи на факторы . . . . .	16
§ 6. Сила гальваническаго тока. Количество электричества. . . . .	17
§ 7. Косвенный путь установки рациональныхъ электромагнитныхъ единицъ. Законъ Ома . . . . .	18
§ 8. Единица Сименса. . . . .	20
§ 9. Экспериментальная установка рациональныхъ единицъ. . . . .	21
§ 10. Исторически сложившійся путь установки электромагнитныхъ единицъ . . . . .	22
§ 11. Законъ Біо-Савора . . . . .	22
§ 12. Круговой проводникъ и магнитная масса. . . . .	23
§ 13. Амперъ . . . . .	24
§ 14. Дѣйствіе тока на токъ. Вѣсы тока . . . . .	24
§ 15. Кулонъ . . . . .	25
§ 16. Вольтъ . . . . .	25
§ 17. Электродвижущая или электровозбудительная сила . . . . .	26
§ 18. Омъ . . . . .	26
§ 19. „Закрѣпленіе“ электромагнитныхъ единицъ измѣренія. . . . .	27
§ 20. Методы фиксаціи электрическихъ единицъ . . . . .	27

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

§ 21. Законъ Фарадея . . . . .	28
§ 22. Законы Кирхгофа . . . . .	30
§ 23. Схема установки вѣсовъ тока и серебрян. вольтметра.	31
§ 24. Эталонизация электрическихъ единицъ измѣренія . .	34
§ 25. Узаконеніе государствами электрическихъ единицъ измѣренія . . . . .	36
<b>Глава III. Законъ Фарадея и вольтметрія.</b> . . . . .	39
§ 1. Вольтэлектрометръ Фарадея . . . . .	39
§ 2. Номенклатура, выработанная Фарадеемъ . . . . .	40
§ 3. Изслѣдованія Фарадея . . . . .	41
§ 4. Феноменологическій выводъ закона Фарадея. . . . .	43
§ 5. Электрохимическій эквивалентъ. Кулонъ-эквивалентъ	45
§ 6. Законъ Фарадея въ формулировкѣ Гельмгольца. . . . .	45
§ 7. Электрическій зарядъ іона. Электронъ . . . . .	46
§ 8. Электролитическая диссоціация (іонизация) . . . . .	46
§ 9. Энергія, соотвѣтств. F вольтъ-кулонамъ (Джоулямъ) .	47
§ 10. Кулонометрія (Вольтметрія) . . . . .	48
<b>Глава IV. Переносъ іоновъ.</b> . . . . .	54
§ 1. Механизмъ электролиза. . . . .	54
§ 2. Теорія Гротгуса . . . . .	54
§ 3. Изслѣдованія Гитторфа . . . . .	56
§ 4. Числа переноса по Гитторфу. . . . .	59
§ 5. Экспериментальное опредѣленіе чиселъ переноса . . .	64
§ 6. Числа переноса, какъ критерій для существованія уплотненныхъ молекулъ электролитовъ . . . . .	70
§ 7. Двойныя и комплексныя соли . . . . .	73
§ 8. Электрическій эндосмосъ (катафореза). . . . .	74
<b>Глава V. Электропроводность растворовъ.</b> . . . . .	75
§ 1. Механизмъ электропроводности электролитовъ . . . .	75
§ 2. Дефинированіе электропроводности и другихъ связан- ныхъ съ ней величинъ. . . . .	76
§ 3. Обзоръ методовъ для опредѣленія электропроводности.	77
§ 4. Методъ Кольрауша . . . . .	80
§ 5. Минимумъ звука въ телефонѣ . . . . .	87
§ 6. Эквивалентная электропроводность . . . . .	89
<b>Глава VI. Законы для скоростей движенія іоновъ.</b> . . . .	93
§ 1. Физическое значеніе удѣльной электропроводности	93
§ 2. Скорость переноса іоновъ. . . . .	93
§ 3. Количество электричества въ электролитахъ на іонѣ	94
§ 4. Основное уравненіе для электропроводности. . . . .	94
§ 5. Законъ Кольрауша—Гитторфа . . . . .	94
§ 6. Правило Аррениуса . . . . .	100
§ 7. Численныя значенія скоростей переноса іоновъ . . .	100

УДУНТ  
(ИПБТ)

§ 8. Методъ Лоджа . . . . .	101
§ 9. Приборъ Нернста . . . . .	103
§ 10. Теорія перемѣщенія границы однородности электролитовъ при электролизѣ . . . . .	104
§ 11. Новѣйшіе методы опредѣленія чиселъ и скоростей переноса іоновъ . . . . .	110
§ 12. Электропроводность смѣсей . . . . .	114
§ 13. Поправка на электропроводность растворителя . . . . .	115
<b>Глава VII. Примѣненіе ученія о движеніи іоновъ . . . . .</b>	<b>116</b>
§ 1. Характеристика ученія о движеніи іоновъ . . . . .	116
§ 2. Вліяніе температуры на электропроводн. электролитовъ . . . . .	116
§ 3. Зависимость электропроводности отъ концентраціи . . . . .	119
§ 4. Законъ Оствальда для разбавленія . . . . .	120
§ 5. Электролитическая аутодиссоціація . . . . .	123
§ 6. Характерная величина для сильно іонизированныхъ электролитовъ . . . . .	124
§ 7. Законъ Банкрофта . . . . .	125
§ 8. Электропроводность какъ критерій чистоты вещества . . . . .	126
§ 9. Опредѣленіе количества іоновъ въ данной средѣ . . . . .	128
§ 10. Опредѣленіе электропроводностью растворимости малорастворимыхъ солей . . . . .	128
§ 11. Электропроводность растворовъ съ растворителями отличными отъ воды . . . . .	130
§ 12. Молекулярная электропроводность . . . . .	131
§ 13. Электропроводность спиртоводныхъ растворовъ . . . . .	132
§ 14. Ионныя оболочки, гидраты и сольваты . . . . .	133
§ 15. Электропроводность не-спиртоводныхъ растворовъ . . . . .	134
§ 16. Электропроводность расплавленныхъ солей . . . . .	134
<b>Глава VIII. Теорія разбавленныхъ растворовъ Вантъ-Гоффа . . . . .</b>	<b>138</b>
§ 1. Осмотическое давленіе . . . . .	138
§ 2. Изслѣдованія Пфѣффера . . . . .	139
§ 3. Изслѣдованія Де-Вриза . . . . .	140
§ 4. Монографія Вантъ-Гоффа 1886 г. . . . .	140
§ 5. Газовая константа . . . . .	143
§ 6. Молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества . . . . .	143
§ 7. Теоретическія основанія тонометріи . . . . .	145
§ 8. Выводъ уравненія Рауля . . . . .	146
§ 9. Теорія криоскопическаго метода . . . . .	148
§ 10. Теорія эбуліоскопическаго метода . . . . .	150
§ 11. Отступленія для электролитовъ . . . . .	151

Глава IX. Законы химического равновѣсія . . . . .	151
§ 1. Химическое равновѣсіе и задачи электрохимии . . .	151
§ 2. Равновѣсіе въ однородной средѣ при постоянныхъ Р и Т.	152
§ 3. Зависимость константы равновѣсія отъ температуры .	154
§ 4. Максимальная работа системы или свободная энергія.	154
§ 5. Внутренняя энергія . . . . .	155
§ 6. Зависимость функции $q$ отъ температуры. . . . .	156
§ 7. Максимальная работа при химическомъ превращеніи.	156
§ 8. Выводъ уравненія Вантъ-Гоффа . . . . .	156
§ 9. Химическое равновѣсіе въ неоднородной средѣ. . .	157
Глава X. Теорія электролитической диссоціаціи . . . . .	158
§ 1. Основная мысль теоріи Св. Арреінуса . . . . .	158
§ 2. Значеніе $i$ по Арреініусу . . . . .	159
§ 3. Вычисленіе $i$ и $\alpha$ . . . . .	159
§ 4. Новѣйшая провѣрка теоріи Арреініуса. . . . .	162
§ 5. Кислоты и основанія. . . . .	163
§ 6. Амфотерные электролиты . . . . .	164
§ 7. Сила кислотъ и основаній. . . . .	164
§ 8. Термонейтральность и теплоты нейтрализаціи . . .	166
§ 9. Измѣненіе константы іонизаціи съ температурой и теп-	
ловой эффектъ іонизаціи воды . . . . .	168
§ 10. Вычисленіе теплоты іонизаціи электролитовъ . . .	170
§ 11. Теплоты нейтрализаціи слабыхъ кислотъ и основаній.	170
§ 12. Изогидрические растворы . . . . .	172
§ 13. Гидролизъ . . . . .	176
§ 14. Жадность кислотъ . . . . .	178
§ 15. Произведеніе растворимости . . . . .	180
§ 16. Аддитивность свойствъ разбавленныхъ водныхъ рас-	
творовъ сильныхъ электролитовъ . . . . .	181

Конецъ 1-ой части.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## Введение <sup>1)</sup>.

Изученіе явленій, сопровождающихъ непосредственный переходъ химической энергіи въ электрическую или электрической въ химическую составляетъ предметъ Электрохиміи.

Химическая энергія среди другихъ формъ энергіи играетъ роль собирателя богатствъ природы. Въ самомъ дѣлѣ, въ формѣ химической энергіи накоплены громадныя запасы энергіи: съ одной стороны, каменный уголь, нефть, торфъ, дерево и т. п. *топливо*, съ другой стороны, кислородъ воздуха. Непосредственный переходъ химической энергіи топлива въ другія формы энергіи, кромѣ тепловой, совершается только при исключительныхъ, не легко осуществимыхъ условіяхъ. Въ противоположность этому электрическая энергія въ высшей степени легко переходитъ въ другія формы, а потому представляетъ удобную для использованія форму энергіи. Она является благодѣтелемъ, который въ противоположность скупцу—химической энергіи, щедро и обильно расточаетъ свои богатства. При манипуляціяхъ съ электрической энергіей задача сводится не только къ тому, чтобы ее получить, но и къ тому, чтобы ее *изолировать*, т. е. предохранить отъ перехода въ менѣе цѣнныя формы энергіи, обыкновенно, въ тепловую. Становится очевиднымъ интересъ, сосредоточенный на вопросѣ о переходѣ химической энергіи въ электрическую, какъ на вопросѣ о рациональномъ использованіи богатствъ природы.

Въ настоящее время этотъ переходъ въ технику совершается сложнымъ, окольнымъ путемъ. Сначала сжигаютъ топливо, т. е. въ печкѣ переводятъ его химическую энергію

---

<sup>1)</sup> Отчасти взято изъ нашей статьи: „Электрохимія“ изъ Энцикл. словаря Брокгауза-Ефрона.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

въ тепловую. Въ паровой машинѣ тепловую энергію переводятъ въ механическую. Наконецъ, въ динамо механическую энергію переводятъ въ электрическую. При этомъ сложномъ пути теряется отъ 85% до 90% первоначальной химической энергіи, и въ лучшемъ случаѣ только около 15% ея удается перевести въ электрическую энергію. Одинъ граммъ кокса при сгораніи выдѣляетъ количество тепла <sup>1)</sup>, соотвѣтствующее 33,8 кило-ваттъ-секундамъ <sup>2)</sup>, на дѣлѣ получаютъ не болѣе 5 кило-ваттъ-секундъ (кило-джоулей).

Возможно ли въ настоящее время инымъ путемъ утилизировать энергію топлива?

Тотъ путь, который насъ интересуетъ, будетъ, конечно, электрохимическій, т. е. предыдущій вопросъ приводитъ къ болѣе ограниченному вопросу: существуютъ ли гальваническіе элементы, въ которыхъ энергія топлива переходила бы въ энергію электрическую, и каково полезное дѣйствіе этихъ гальваническихъ элементовъ?

Отвѣтъ на эти вопросы дается въ отдѣлѣ электрохиміи, трактующемъ о переходѣ химической энергіи въ электрическую. Послѣ изученія общаго вопроса о гальваническихъ элементахъ тамъ изучается также современное положеніе вопроса объ угольномъ элементѣ.

Необходимо однако теперь упомянуть, что обычные гальваническіе элементы (Даниеля, Бунзена, Грове, Лекланше, Грене и друг.) представляютъ также только звено въ цѣпи, связывающей химическую энергію топлива съ электрической энергіей. Всѣ матеріалы гальваническихъ элементовъ получаютъ примѣненіемъ топлива и энергія этихъ матеріаловъ частью обязана топливу, ибо цинкъ получается возстановленіемъ изъ окиси цинка углемъ, да и энергія другихъ матеріаловъ гальваническихъ элементовъ при тщательномъ анализѣ ея происхожденія сведется къ тому же топливу. Однако обычные гальваническіе элементы значительно уступаютъ

<sup>1)</sup> 1 гр. кокса выдѣляетъ 8073 граммъ калорий; см. Н. А. Бунре „Курсъ Химической Технологіи“, стр. 128.

<sup>2)</sup> См I-ую таблицу.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

динамо по % утилизациі первоначальной энергіи топлива. Приблизительный подсчетъ показываетъ, что стоимость электрической энергіи, добываемой при помощи гальваническихъ элементовъ, въ лучшемъ случаѣ въ сто разъ превышаетъ стоимость той же энергіи, добываемой динамо-машиной. Можно сказать, что теперь путь, ведущій отъ химической энергіи къ электрической, еще выгоднѣе на динамо, чѣмъ на гальваническіе элементы. Изученіе современнаго положенія вопроса объ угольномъ элементѣ не измѣняетъ предыдущаго положенія. Вопросъ объ угольномъ элементѣ, который десять лѣтъ тому назадъ казался близкимъ къ рѣшенію, въ настоящее время, благодаря новѣйшимъ изслѣдованіямъ проф. Габера и др., должно считать еще только въ зачаточномъ состояніи. Здѣсь еще широкое поле для изслѣдователя и знаніе теоретической электрохиміи предохранить его отъ тѣхъ ложныхъ шаговъ въ этой области, которыхъ такъ много было сдѣлано раньше.

Содержаніе второго отдѣла теоретической электрохиміи трактующаго о переходѣ электрической энергіи въ химическую непосредственно связано съ цѣлымъ рядомъ процессовъ электрохимической промышленности.

Новая электрохимическая промышленность не только создала новыя производства веществъ, съ трудомъ добывавшихся прежде въ лабораторіяхъ, напр. алюминія, кремніа карбидовъ и др., но и многія старыя химическія производства преобразовала въ электрохимическія.

Міровое производство алюминія въ 1885 году равнялось 16 тоннамъ, электрохимическое производство 1900 года составляетъ 6.000 тоннъ и въ 1910 году достигаетъ 34.000 тоннъ. При химическомъ производствѣ низшая цѣна алюминія была 20 франковъ за килограммъ, при электрохимическомъ цѣна пала въ среднемъ до 3 франковъ и въ 1909 году временно даже до 1,5 франка за килограммъ. Объемъ алюминія дешевле такого же объема мѣди.

Возможность осаждать гальваническимъ токомъ сравнительно очень чистые металлы породила особую промышленность: рафинировку металловъ, т. е. ихъ очистку путемъ

электролиза, при чемъ на анодѣ растворяется менѣе чистый металлъ, а на катодѣ осаждается болѣе чистый продуктъ рафинировки. Въ 1901 году въ Америкѣ было рафинировано 314.000 тоннъ мѣди и въ Европѣ 172.000 тоннъ.

Легкость регулировки электрохимического производства, связанная съ компактностью приборовъ, играетъ извѣстную роль при переходѣ отъ химического производства къ электрохимическому. Полученіе водорода, кислорода, бѣлильныхъ веществъ разработано въ такой степени, что имѣются приборы, въ которыхъ въ любой моментъ при замыканіи тока на извѣстный промежутокъ времени получается количество продукта, необходимое для данной цѣли.

Для электрохимической промышленности рѣшающее значеніе имѣетъ дешевый источникъ энергіи. Топливо стремятся замѣнить болѣе дешевыми источниками энергіи. Такими оказались гидравлическія силы природы: водопады, рѣки, приливы и отливы и т. п. Возникли грандіозныя сооруженія у Ніагарскаго водопада, захватывающія падающую воду въ стальные трубы громаднхъ діаметровъ (до 3 сажень) и ведущія ее къ турбинамъ. Стоимость энергіи при гидравлическихъ источникахъ по крайней мѣрѣ въ пять разъ дешевле энергіи топлива и падаетъ въ Канадѣ у Ніагарскаго водопада до 20 рублей за годъ лошадиной силы <sup>1)</sup>). Интересъ изученія теоретической электрохиміи не ограничивается только тѣмъ, что, собирая воедино все обобщенія связанныя съ извѣстной областью явленій, она предохраняетъ техника отъ ложныхъ и ненужныхъ шаговъ въ этой области; она является вмѣстѣ съ тѣмъ одной изъ тѣхъ молодыхъ дисциплинъ, на которыхъ отразились новѣйшія теченія въ области номотетическихъ <sup>2)</sup> наукъ: ученіе Гельмгольца о сущности электролитическихъ процессовъ, Вантъ-Гоффа объ осмотическомъ давленіи, теорія электролитической диссоціи Арреніуса и другія новѣйшія теоріи.

<sup>1)</sup> См. I-ую табл.

<sup>2)</sup> См. В. Виндельбандъ „Философскія статьи и рѣчи“ пер. С. Франка. Изд. 1904 г., стр. 320.

ИБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## Глава I.

**Историческая справка.**

§ 1. **Статическое электричество. Искра.** Проявленія электрической энергіи были открыты и изучались сначала въ видѣ дѣйствій статическаго электричества. Характернымъ отличіемъ статическаго электричества должно считать ничтожное количество электричества, участвующее въ явленіи, при очень большомъ его напряженіи. Электрохимическое явленіе, чтобы сдѣлаться замѣтнымъ, требуетъ обратнаго, т. е. большихъ количествъ электричества при незначительныхъ его напряженіяхъ. Проф. Оствальдъ <sup>1)</sup> слѣдующимъ образомъ характеризуетъ эти соотношенія: „Тѣ ничтожныя количества электричества, которыя давали прежнія несовершенныя машины, были недостаточны, чтобы вызвать какія-либо бросающіяся въ глаза химическія явленія. Мы видимъ, что физики позапрошлаго столѣтія производятъ всевозможные электрическіе эксперименты, межъ тѣмъ химическія явленія ихъ сопровождающія остаются незамѣченными“.

Первыя точныя указанія объ измѣненіи химическаго состава вещества при электрическомъ разрядѣ принадлежатъ повидимому Петру Бекаріа <sup>2)</sup>. Онъ замѣтилъ выдѣленіе мѣди при прохожденіи потока искръ между кусками окиси мѣди. Эти наблюденія должны быть отнесены къ срединѣ XVIII вѣка.

Вскорѣ Ванъ-Марумъ произвелъ цѣлый рядъ изслѣдованій надъ окисленіемъ металловъ какъ въ воздухѣ, такъ и въ водѣ при дѣйствіи электрическихъ искръ. Электростатическія машины, при посредствѣ которыхъ получались электрическіе заряды, были обыкновенныя машины „трения“, отличающіяся только значительностью своихъ размѣровъ.

---

<sup>1)</sup> Ostwald. „Elektrochemie ihre Geschichte und Lehre“ стр. 10, изд. 1896 г.

<sup>2)</sup> Ostwald, l. c., стр. 10, дальнѣйшіе цитаты глав. I можно найти въ той же монографіи Оствальда.

Въ 1789 году Ванъ-Труствикъ и Дейманъ потокомъ искръ разложили воду.

Характернымъ для электрической искры является мѣстное повышение температуры, вызывающее тѣ химическія превращенія, которыя совершаются, помимо какихъ-либо электрическихъ причинъ, однимъ только повышеніемъ температуры, какъ на примѣръ: соединеніе водорода съ кислородомъ, хлора съ водородомъ и т. п. Такія превращенія не составляютъ предмета для изученія въ электрохиміи.

Существуетъ рядъ превращеній, стоящихъ на границѣ строго теплого и строго электрическаго дѣйствія искры. Для такихъ превращеній наука до сихъ поръ не выяснила: зависятъ-ли они только отъ повышения температуры, или наоборотъ, искра электрическая обладаетъ специфическими свойствами ускорять такія превращенія, ибо часто одно повышение температуры не даетъ тѣхъ же результатовъ, какъ электрическая искра. Впервые такое превращеніе было открыто Пристлеемъ около 1775 года и вскорѣ подробно изучена Кэвендишемъ.

Кэвендишъ, пропуская продолжительное время (около мѣсяца) потокъ искръ черезъ воздухъ, т. е. смѣсь кислорода и азота, собранный надъ ѣдкой щелочью, замѣтилъ, что объемъ воздуха значительно уменьшился, а въ щелочи появились азотнокислыя и азотистокислыя соли. Кэвендишъ совершенно правильно объяснилъ наблюдаемое явленіе: химическимъ соединеніемъ азота и кислорода съ образованіемъ окисловъ азота, поглощаемыхъ ѣдкой щелочью.

Со времени Кэвендиша и до нашихъ дней это своеобразное горѣніе азота мало привлекало вниманіе изслѣдователей. Въ послѣднее время горѣніе азота стало предметомъ большаго числа изслѣдованій и сдѣлалось темой для значительнаго числа патентовъ.

Интересъ къ явленію возродился сейчасъ же послѣ опубликованія знаменитаго изслѣдованія лорда Рэлэ и Рамзая надъ выдѣленіемъ аргона изъ воздуха, сжиганіемъ азота воздуха потокомъ электрическихъ искръ. Результаты новыхъ изслѣдованій оказались не только теоретическаго характера,

но и выдающагося технического интереса. Азотнокислыя соли, эту монопольную собственность республики Чили, удалось получать непосредственно изъ воздуха и дешевыхъ оснований (известь). Уже въ 1902 году образовалось въ Америкѣ въ упомянутомъ выше электрическомъ городкѣ Niagara Falls общество The atmospheric products Co. съ капиталомъ въ миллионъ долларовъ для получения продуктовъ сжиганія воздуха. Въ настоящее время подобныя заводы имѣются во всѣхъ культурныхъ странахъ міра <sup>1)</sup>.

Полученіе окисловъ азота изъ воздуха представляетъ единственное своеобразное дѣйствіе электрической искры, имѣющее соприкосновеніе съ современной электрохиміей, однако механизмъ этого дѣйствія еще до сихъ поръ нельзя считать выясненнымъ, а потому онъ и не будетъ въ дальнѣйшемъ составлять предмета изученія въ нашемъ курсѣ <sup>2)</sup>.

§ 2. **Вольта.** Электрохимическія явленія, составляющія предметъ современной электрохиміи, были открыты непосредственно послѣ открытія гальваническаго тока. Въ 1799 году появились первыя извѣстія объ открытіи Вольта—вольтовомъ столбѣ; а въ концѣ февраля мѣсяца 1800 года Вольта написалъ свое знаменитое письмо въ лондонское Королевское общество, и уже весной 1800 г. Карлейль и Никольсонъ, повторяя опыты Вольта, замѣтили выдѣленіе газовъ при погруженіи въ воду платиновыхъ проволокъ, соединенныхъ съ полюсами вольтова столба, и правильно истолковали это явленіе какъ разложеніе воды.

Въ 1800 году Рихтеръ собралъ отдѣльно кислородъ и водородъ, а Крюкшенкъ разложилъ растворы солей на щелочи и кислоты.

---

<sup>1)</sup> Въ Россіи до послѣдняго времени не имѣется завода для утилизаціи продуктовъ горѣнія воздуха. Химическая секція Московскаго Съѣзда Естествоиспытателей и Врачей, въ засѣданіи подъ предсѣдательствомъ В. А. Кистяковскаго, приняла резолюцію, указывавшую на необходимость созданія подобнаго завода въ Россіи на государственныя средства.

<sup>2)</sup> Вопросъ этотъ имѣетъ громадное техническое значеніе, а потому его изучаютъ въ курсахъ Технической Электрохиміи, а также въ спеціальныхъ курсахъ по Электротехникѣ.

§ 3. Дэви. Въ томъ же году Гумфри Дэви началъ рядъ своихъ замѣчательныхъ изслѣдованій въ области электрохимическихъ явленій. Современники Дэви, подмѣтивъ появленіе щелочной и кислой реакціи у платиновыхъ пластинокъ, погруженныхъ въ „химически чистую“ воду и соединенныхъ съ противоположными полюсами вольтова столба, приписали электричеству способность разлагать воду на щелочи и кислоты. Дэви изгналъ изъ химіи это фантастическое предположеніе и показалъ, что кислоты и щелочи, получающіяся при разложеніи воды, составляютъ продукты разложенія примѣсей, загрязняющихъ перегнанную воду, хранящуюся въ стеклянныхъ сосудахъ. Примѣси эти попадаютъ въ воду главнымъ образомъ благодаря растворимости стекла изъ стѣнокъ сосудовъ, въ которыхъ хранится перегнанная вода.

Дэви принадлежитъ разложеніе гальваническимъ токомъ расплавленныхъ ѣдкаго натра и кали, т. е. выдѣленіе своеобразныхъ легкихъ металловъ натрія и калия.

Дэви создалъ первую электрохимическую теорію для объясненія химическаго сродства. Эта новая теорія непосредственно вытекаетъ изъ контактной теоріи Вольты для объясненія гальваническихъ явленій и представляетъ полное отождествленіе химическихъ и электрическихъ силъ. „Почему не можетъ“, пишетъ Дэви: „электричество и сродство представлять одно и то же“<sup>1)</sup>. При прикосновеніи разнородныя вещества заряжаются противоположными электрическими зарядами, причиной тому, согласно Дэви, служатъ особыя электрическія силы, присущія каждому веществу; благодаря тѣмъ же силамъ молекулы разнородныхъ веществъ взаимно притягиваются и образуютъ химическія соединенія. Далѣе Дэви заключаетъ: „При настоящемъ состояніи нашихъ знаній<sup>2)</sup> было бы напрасно желаніе искать болѣе отдаленныя причины электрическихъ силъ, или причину, почему два различныя тѣла при прикосновеніи противоположно электри-

---

<sup>1)</sup> См. Ив. Каблуковъ. Очерки изъ исторіи электрохиміи за XIX вѣкъ. Москва (1901), стр. 10.

<sup>2)</sup> Цитируемъ по И. А. Каблукову. Ibid, стр. 10.

зуются. Зависимость же ихъ электризаціи отъ ихъ химическаго сродства выступаетъ довольно ясно“. Чтобы объяснить различную степень химическаго сродства между различными веществами, Дэви предполагаетъ: „различныя тѣла, имѣющія относительно третьяго тѣла одну и ту же электрическую силу, различаются степенью напряженія этой силы. Такъ, различныя кислоты относительно одного и того же металла имѣютъ различныя силы“.

Открытое Г. Дэви разложеніе ѣдкаго кали и натра произвело такое впечатлѣніе на умы современниковъ, что весь періодъ научной работы, непосредственно слѣдующій за открытіемъ Дэви, можно охарактеризовать какъ періодъ выясненія вопроса: какія вещества должно считать простыми тѣлами и какія химическими соединеніями. „До работъ Дэви“, пишетъ проф. Каблуковъ: „ѣдкія щелочи считались элементами, а хлоръ—сложнымъ тѣломъ; а послѣ нихъ щелочи оказались сложными тѣлами, а хлоръ—элементомъ“.

Дальнѣйшее развитіе электрохиміи связано съ двумя именами: Берцеліусъ, дуалистическая теорія котораго вытѣснила теорію Дэви, и Фарадеемъ, ученикомъ Дэви, громкое имя котораго отчасти затмило даже геніальную личность Г. Дэви.

Электрохимическая теорія Дэви представляетъ уже совершенную физическую теорію, т. к. Дэви не только пользовался своей теоріей для „объясненія“ <sup>1)</sup> явленій, но и искалъ количественныя соотношенія между сродствомъ веществъ и ихъ электризаціей при соприкосновеніи. Онъ, на примѣръ, изучалъ электризацію цинка при прикосновеніи къ селитрѣ, сѣрно-кислomu калию, бурѣ, квасцамъ и по электризаціи цинковой пластинки пытался открыть такіе случаи химическаго сродства, которые не обнаруживались рѣзко выраженными химическими реакціями.

§ 4. **Берцеліусъ.** Электрохимическая теорія Берцеліуса не обладаетъ всѣми признаками теоріи „номотетическихъ“ знаній.

Берцеліусъ не указываетъ никакихъ новыхъ зависимостей

<sup>1)</sup> Описанія.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

между двумя родами измѣряемыхъ величинъ (у Дэви—степень электризаціи и химическое сродство). Теорія Берцеліуса одна изъ тѣхъ въ высшей степени полезныхъ въ наукѣ теорій, благодаря которымъ, исходя изъ извѣстныхъ гипотетическихъ предположеній, устанавливается въ наукѣ новая система классификаціи раньше открытыхъ и вновь наблюденныхъ данныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, исходя изъ того факта, что существуетъ только два рода электричества и что химическое соединеніе вызывается положительными и отрицательными зарядами, находящимися на атомахъ, Берцеліусъ приходитъ къ выводу, что строеніе частицы сложнаго химическаго соединенія дуалистическое, т. е., что каждую такую частицу возможно послѣдовательнымъ дѣленіемъ на двѣ части раздѣлить на новыя самостоятельныя частицы (вплотную до атомовъ), заряженныя каждая неравными количествами положительнаго и отрицательнаго электричества. Каждый атомъ заряженъ также неравными зарядами обоихъ электричествъ, иными словами какъ атомъ, такъ и частица представляютъ полярное строеніе, съ двумя полюсами, на которыхъ сосредоточены противоположныя заряды. Слѣдовательно такія частицы и атомы, въ свою очередь способны, соединяясь попарно, образовать болѣе сложныя соединенія. Атомъ съ большимъ количествомъ положительнаго электричества вступаетъ во взаимодѣйствіе съ атомами съ малымъ количествомъ положительнаго электричества, но съ большимъ зарядомъ отрицательнаго электричества. Вновь образуемая частица, если только она сохранила химическое сродство, электрически не нейтральна: при взаимодѣйствіи атомовъ противоположныя электричества другъ друга не вполне нейтрализовали, а образовалась вновь полярная частица съ двумя зарядами. Смотря потому, какой зарядъ будетъ больше, эта частица будетъ или преимущественно электроположительной или электроотрицательной. Очевидно, что электроположительныя и электроотрицательныя частицы въ свою очередь снова вступаютъ въ химическое взаимодѣйствіе, образуя снова полярныя частицы и т. д., вплотную до самыхъ сложныхъ химическихъ соединеній.

Этотъ принципъ и послужилъ Берцеліусу основаніемъ для классификаціи всѣхъ химическихъ соединеній. Самымъ электроположительнымъ тѣломъ были щелочные металлы, наиболѣе электроотрицательнымъ веществомъ являлся кислородъ и хлоръ. Теорія Берцеліуса оказала огромную услугу современникамъ, ибо дала толчекъ къ систематическому изученію химическихъ соединеній. Однако эта теорія обладала однимъ существеннымъ недостаткомъ: въ ней еще смѣшались два понятія, раздѣленные впоследствии наукой: количество электричества и напряженіе (потенціалъ) его. Теорія Берцеліуса пала подъ ударами открытій Фарадея, согласно которымъ для разложенія эквивалентныхъ количествъ веществъ, независимо отъ степени химическаго сродства, необходимо всегда одно и то же количество электричества. Этотъ законъ Фарадея, составляющій основу современной электрохиміи, не могъ быть согласованъ съ теоріей Берцеліуса, ибо по теоріи Берцеліуса сила химическаго сродства опредѣлялась количествомъ электричества на каждомъ полюсѣ группъ атомовъ (іоновъ), отдѣляющихся при электролизѣ. Берцеліусъ не могъ примирить своей теоріи съ закономъ Фарадея и даже пытался доказать невѣрность этого послѣдняго.

Въ настоящее время мы знаемъ, что хотя одно и то же количество электричества необходимо для разложенія эквивалентныхъ количествъ любыхъ химическихъ соединеній, но не одна и та же электродвижущая сила; а такъ какъ энергія измѣняется произведеніемъ изъ количества электричества на паденіе потенциала <sup>1)</sup>, то слѣдовательно и не одно и то же количество энергіи.

§ 5. **Фарадей.** Фарадею мы обязаны теоретическими и опытными изслѣдованіями, легшими въ основу современныхъ электрохимическихъ теорій. Начиная съ самаго Вольта и чуть не до нашихъ дней идетъ непрерывный споръ о мѣстѣ образованія электричества въ гальваническихъ элементахъ. Приверженцы теоріи контакта металловъ, принадлежащей

---

<sup>1)</sup> См. ниже соотношеніе терминовъ „электродвижущая сила“ и паденіе потенциала.

Вольта считали мѣстомъ, гдѣ по преимуществу происходитъ раздѣленіе положительнаго и отрицательнаго электричества мѣста соприкосновенія (контакта) металловъ, противники признають мѣстомъ раздѣленія электричества мѣста, гдѣ совершается химическое превращеніе или происходитъ диффузія электролитовъ, т. е. мѣста образованія новыхъ іоновъ или диффузіи существующихъ.

Научныя воззрѣнія на природу возникновенія гальваническаго тока пережили три стадіи постепеннаго видоизмѣненія. Въ первый періодъ были общеприняты контактныя воззрѣнія въ ихъ чистомъ видѣ. Какъ причина, такъ и источникъ силы тока (энергіи—по современной терминологіи), приписывались контакту металловъ. Такова была теорія Вольты, проповѣдуемая Пфаффомъ и др. Совершенно отдѣльно стояли работы И. В. Риттера и Матіа Фаброни, выдвигавшія на первый планъ химическіе процессы гальваническаго тока. Современники Фаброни и Риттера рассматривали эти химическіе процессы, какъ случайныя побочныя явленія.

Работами Фарадея можно охарактеризовать второй періодъ воззрѣній на причину возникновенія гальваническаго тока. Открытіе закона для электролиза, закона Фарадея, и постепенная установка принципа сохраненія энергіи произвели этотъ переворотъ въ воззрѣніяхъ. Согласно воззрѣніямъ этого періода, контактъ металловъ должно считать только причиной электродвижущей силы, источникомъ энергіи является химическое превращеніе въ гальваническомъ элементѣ. Въ общемъ, согласно этимъ воззрѣніямъ, причиной электризаціи является контактъ, источникомъ энергіи — механическая работа при статическомъ электричествѣ, тепловая энергія—при термоэлектрическихъ явленіяхъ, химическая энергія — при гальванизмѣ.

Легко, однако, замѣтить нѣкоторое своеобразное положеніе, занимаемое гальванизмомъ. Въ то время какъ въ двухъ первыхъ случаяхъ источникъ энергіи и причина явленія локализованы въ одномъ и томъ же мѣстѣ, при гальванизмѣ, согласно теоріямъ классической физики, они могутъ быть пространственно раздѣлены. Вотъ это обстоятельство при-

влекло вниманіе проф. В. Оствальда, работами котораго можно охарактеризовать третью стадію. Согласно послѣднимъ воззрѣніямъ, имѣвшимъ adeptовъ и до Оствальда (Де ла Ривъ, ле Ру, Эдлундъ и др.) возникла современная теорія гальваническаго элемента, о которой будетъ рѣчь впереди.

Воззрѣнія Фарадея были громаднымъ шагомъ впередъ и приближались къ теоріямъ современныхъ электрохимиковъ; возражая приверженцамъ контактной теоріи, Фарадей писалъ: „Это было-бы поистинѣ сотвореніе силы изъ ничего, подобное не наблюдается въ природѣ“.

Въ 1838 году Фарадей писалъ: „Современемъ мы будемъ въ состояніи сравнивать такія силы въ тѣлахъ какъ тяжесть, сцѣпленіе, электричество, химическое сродство и тѣмъ или инымъ способомъ выводить ихъ относительные эквиваленты изъ ихъ дѣйствій, теперь мы этого не можемъ сдѣлать“.

Этими словами можно заключить историческое прошлое электрохиміи. Вслѣдъ за открытіями Фарадея наступаетъ продолжительный періодъ, когда интересъ къ неорганической химіи и въ частности къ электрохиміи падаетъ. Физиковъ привлекаетъ рядъ блестящихъ открытій сороковыхъ и пятидесятихъ годовъ прошлаго вѣка (явленія индукціи, принципъ сохраненія энергіи и т. п.), научные интересы химиковъ сосредоточиваются по преимуществу на синтезѣ органическихъ соединеній. Возникаетъ унитарная теорія, теорія строенія и др., въ которыхъ электричество до новѣйшаго времени не играло никакой роли. Только отдѣльные ученые занимались изслѣдованіями электрохимическихъ явленій (наприм. Гитторфъ, Г. Виддеманнъ, Беккерель), но и ихъ труды оцѣнены только въ самое послѣднее время.

§ 7. **Гельмгольцъ.** Можно сказать, что законъ Фарадея и принципъ сохраненія энергіи заставили забыть прежнюю электрохимію, основанную на контактѣ металловъ и на одномъ только понятіи о количествѣ электричества, но полвѣка спустя на выше приведенномъ законѣ и принципѣ и на понятіи о количествѣ электричества и его потенциалѣ возникла современная электрохимія. Инициатива принадлежитъ гениальному творцу закона сохраненія энергіи Гельмгольцу.

Въ 1881 году Гельмгольцъ прочиталъ знаменитую Фарадеевскую лекцію. Въ этой лекціи было изложено прошлое электрохиміи и съ геніальной прозорливостью намѣчено ея будущее. Этой лекціей можно отмѣтить начало новѣйшей эры въ нашей наукѣ. Почти одновременно появляются фундаментальныя изслѣдованія Ф. Кольрауша по электропроводности электролитовъ, а вскорѣ затѣмъ и первыя работы Оствальда и Аррениуса и знаменитая работа Вантъ-Гоффа „Lois de l'equilibre chimique (1885) г., сковавшая въ одно цѣлое обширный научный матеріалъ и давшая толчекъ дальнѣйшему развитію электрохиміи (работы Нернста, Оствальда, Бредиха, Абега).

Сбылось пожеланіе Гельмгольца, которымъ великій ученый заканчиваетъ свою Фарадеевскую лекцію: „Я буду считать мои сегодняшніе труды вполне вознагражденными, если мнѣ удастся оживить интересъ химиковъ къ электрической части ихъ науки“ <sup>1)</sup>).

Въ современной электрохиміи: Гитторфу принадлежит полностью заслуга выработки яснаго представленія о явленіяхъ, происходящихъ въ электролитѣ при прохожденіи тока.

Кольраушу принадлежит заслуга опытной разработки всего отдѣла электропроводности.

Оствальдъ и Нернстъ своими работами и совмѣстными съ учениками цементировали современную электрохимію и довели ее до состоянія отдѣльной дисциплины.

## Глава II

### Основные законы и единицы измѣренія.

§ 1. Системы единицъ Химическая энергія не имѣетъ для единицъ измѣренія своей независимой системы и неизвѣстное количество химической энергіи можетъ быть опредѣлено

<sup>1)</sup> Helmholtz „Vorträge und Reden“ 4 изд., II т., стр. 291.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

только послѣ его перехода въ другую форму энергіи, поэтому и для измѣренія величинъ, характеризующихъ электрохимическія явленія, примѣняются системы электрическихъ (электромагнитныхъ) и тепловыхъ единицъ, т. е. единицъ для измѣренія тѣхъ энергій, въ которыя чаще всего переходитъ химическая энергія.

Электрическую энергію измѣряютъ или въ эквивалентной ей механической работѣ, въ единицахъ производныхъ отъ сантиметра ( $C$ ), грамма ( $G$ ) и секунды ( $S$ ), т. е. въ  $C. G. S.$  единицахъ <sup>1)</sup>, или при посредствѣ отдѣльно установленныхъ, однако находящихся въ простой связи съ  $C. G. S.$  единицами, электрическихъ единицахъ.

§ 2. **Эргъ. Дина. Джоуль**  $C. G. S.$  единицей для измѣренія энергіи служитъ *эргъ*, соотвѣтствующій количеству энергіи, равному механической работѣ одной дины на протяженіи одного сантиметра. *Дина* служитъ для измѣренія механической силы въ  $C. G. S.$  единицахъ и соотвѣтствуетъ той силѣ, которая сообщаетъ массѣ одного грамма ускореніе одинъ сантиметръ въ секунду.

Сила земного притяженія, дѣйствующая на массу одного грамма подъ  $45^\circ$  широты, на уровнѣ моря, равна 980,6 динъ, ибо сообщаетъ массѣ одного грамма ускореніе 980,6 сантиметровъ въ секунду. Дина по своей величинѣ близка къ той силѣ, съ которой земное притяженіе дѣйствуетъ на массу въ 1,02 миллиграмма.

$10^7$  эргъ служитъ для измѣренія электрической энергіи и носитъ названіе *джоуль*.

§ 3. **Уаттъ. Лошадиная Сила. Англійскій I. H. P.** Работоспособность или эффектъ какой-либо машины измѣряется *уаттами*. Уаттъ соотвѣтствуетъ одному джоулю въ секунду.

Въ техникѣ для измѣренія эффекта машины примѣняютъ единицу, которая носитъ названіе *лошадиная сила*, равную

<sup>1)</sup> Иногда эти единицы называютъ „абсолютными единицами“, но терминъ абсолютный не соотвѣтствуетъ въ данномъ случаѣ современнѣму на него воззрѣніямъ, поэтому проще, какъ это дѣлаетъ проф. Хвольсонъ, въ своемъ извѣстномъ учебникѣ физики, называть ихъ  $C. G. S.$  единицами.

75 килограммо-метрамъ въ секунду, т. е.  $75 \cdot 10^5$  граммъ сантиметровъ, или  $735,5 \cdot 10^7$  эргъ, соотвѣтственно 735,5 уаттъ.

Англійская *I H. P.* равна 550 англійскимъ фунто-футамъ и слѣдовательно 746 уаттами.

§ 4. **Граммъ-калорія и механической эквивалентъ.** Основной единицей для измѣренія тепловой энергіи служитъ малая калорія или *граммъ-калорія*, соотвѣтствующая тому количеству тепла, которое необходимо, чтобы нагрѣть одинъ граммъ химически чистой воды отъ  $15^\circ$  до  $16^\circ$  градусовъ Цельзія <sup>1)</sup>.

Энергія, соотвѣтствующая этой граммъ-калоріи, согласно новѣйшимъ опредѣленіямъ механическаго эквивалента теплоты, равна 42700 граммъ-сантиметрамъ работы подъ  $45^\circ$  широты, на уровнѣ моря. Это соотвѣтствуетъ  $42700 \times 980,6 = 4,189 \cdot 10^7$  эргъ, или 4,189 джоулей.

Такимъ образомъ тепловой эквивалентъ джоуля равенъ  $1 : 4,189 = 0,2387$  граммъ-калорій.

§ 5. **Разложеніе электрической энергіи на факторы.** Современное ученіе объ электричествѣ даетъ возможность измѣрить электрическую энергію разложеніемъ ея на два фактора <sup>2)</sup> (на два множителя), произведеніе которыхъ, измѣренное въ опредѣленныхъ единицахъ, численно равно данному запасу электрической энергіи, измѣренной въ соотвѣтствующихъ единицахъ.

При произвольномъ выборѣ единицъ, при такомъ разложеніи на множители неизбѣжно прибавляется еще третій множитель пропорціональности. Рациональнымъ выборомъ единицъ, т. е. соблюденіемъ условія

<sup>1)</sup> Въ настоящее время признано болѣе удобнымъ пользоваться т. н.  $15^\circ$  калоріей, а не ноль (отъ  $0^\circ$  до  $1^\circ$  градуса) калоріей, такъ какъ всѣ термохимическія измѣренія и др. производятся при комнатной температурѣ, близкой къ  $15^\circ$ .

<sup>2)</sup> Возможность такого разложенія энергіи на два фактора отнюдь не должно разсматривать какъ нѣчто апріорное, вытекающее непосредственно изъ понятія энергіи, какъ это предполагають Оствальдъ, Гельмъ, Вронскій и др. приверженцы и создатели современной энергетики. Возможность разложить данную форму энергіи на два фактора является только слѣдствіемъ исторически сложившейся методики изученія явленій, относящихся къ данной формѣ энергіи.

1 (энергія) = 1 (факторъ первый)  $\times$  1 (факторъ второй)  
множитель пропорціональности эллиминируется.

Одинъ изъ факторовъ электрической энергіи носитъ названіе *количества электричества* (обозначимъ его  $u$ ), это количественный факторъ, другой называется *паденіе потенціала* (обозначимъ его  $\mathfrak{z}$ )—это факторъ напряженія. Обозначая электрическую энергію черезъ  $e$  и факторъ пропорціональности черезъ  $k$ , получаемъ уравненіе:

$$e = k n \mathfrak{z}.$$

Въ дальнѣйшемъ будетъ показано (см. § 7 и слѣд.), что, благодаря раціональной системѣ единицъ, т. н. электромагнитной, послѣднее уравненіе принимаетъ видъ

$$e = c V$$

155  
162 557  
гдѣ  $c$  количество электричества, измѣренное въ кулонахъ, а  $V$  паденіе потенціала, измѣренное въ вольтахъ,  $e$  по прежнему измѣрено въ джоуляхъ.

§ 6. **Сила гальваническаго тона. Количество электричества.** Благодаря двумъ типамъ электрическихъ „дѣйствій“ электростатическому и электромагнитному установлены для  $u$  и  $\mathfrak{z}$  двѣ независимыя системы единицъ. Намъ придется имѣть дѣло только съ электромагнитной системой единицъ.

Основаніемъ для установки единицъ измѣренія всегда бывають наблюденія надъ механическими дѣйствіями, сопровождающими изучаемое явленіе. Извѣстно напимѣръ, что за единицу количества магнетизма принимается <sup>1)</sup>: „электромагнитная единица количества магнетизма, которая дѣйствуетъ въ пустотѣ на такую же единицу на разстояніи одного сантиметра съ силой равной одному дину“.

Переходя къ электромагнитной единицѣ для количества электричества, прежде всего должно вспомнить, что электромагнитныя дѣйствія вызываються гальваническимъ токомъ, т. е. токомъ электричества, и слѣдовательно, въ изучаемыхъ дѣйствіяхъ всегда участвуетъ элементъ времени.

<sup>1)</sup> О. Д. Хвольсонъ. Курсъ Физики. IV т., 1-ая полов., стр. 336.

*Силой гальваническаго тока ( $J$ ) называется количество электричества, прошедшее въ единицу времени через поперечный разръзъ проводника. Очевидно, что  $J = \frac{q}{t}$  для постоянного тока электричества, гдѣ  $t$  обозначаетъ время.*

Когда количество электричества измѣрено въ кулонахъ (с), а время въ секундахъ, тогда соотвѣтствующая единица для силы гальваническаго тока получаетъ названіе амперъ ( $A$ ), слѣдовательно  $A = \frac{c}{t}$ .

Очевидно эффектъ данной машины равенъ  $\frac{e}{t} = \frac{k \text{ и } \xi}{t}$ ,

отсюда  $\frac{e}{t} = k \cdot J \cdot \xi \dots$  (уравненіе № 1),

или въ электромагнитныхъ единицахъ

$$\frac{e}{t} = \frac{c \cdot V}{t} \text{ соотвѣтственно } \frac{e}{t} = A \cdot V \text{ (уравн. № 2).}$$

Нашей ближайшей задачей будетъ показать, какимъ образомъ возможно отъ произвольныхъ единицъ перейти къ раціональнымъ электромагнитнымъ единицамъ, т. е. отъ уравненія № 1 къ уравненію № 2.

**§ 7. Косвенный (примѣрный) путь установки раціональныхъ электромагнитныхъ единицъ. Законъ Ома.** Обратимся прежде всего къ нѣкоторому косвенному пути для установки раціональныхъ единицъ, этотъ путь не соотвѣтствуетъ исторически сложившемуся, но онъ послужитъ намъ примѣромъ, подготовляющимъ къ пониманію исторически сложившагося пути.

Прежде всего необходимо напомнить законъ Ома: *сила гальваническаго тока измѣняется пропорціонально паденію потенціала и обратно пропорціонально сопротивленію проводника.* Обозначимъ сопротивление проводника, измѣренное въ произвольныхъ единицахъ, черезъ  $W$ , тогда, согласно закону Ома

$$J = k_1 \frac{\xi}{W} \text{ уравненіе № 3.}$$

гдѣ  $k_1$  является факторомъ пропорціональности.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Выводя  $\int$  изъ уравненія № 3 и подставляя его въ уравненіе № 1, получимъ

$$\frac{e}{t} = \frac{k}{k_1} J^2 \cdot W \text{ или } \frac{e}{t} = k_2 J^2 \cdot W \text{ уравненіе № 4.}$$

гдѣ  $k_2$  новый факторъ пропорціональности. Уравненіе № 4 носитъ названіе закона Ленца-Джоуля, выраженнаго въ данномъ случаѣ въ произвольныхъ единицахъ измѣренія.

Теперь легко показать, что какъ только какимъ бы то ни было способомъ *будетъ установлена единица для измѣренія  $W$ , т. е. сопротивленія, и выполнено требованіе приравниванія коэффициентовъ пропорціональности  $k$  и  $k_1$  единицъ<sup>1)</sup>, тѣмъ самымъ, благодаря зависимостямъ выраженнымъ уравненіями № 1 и № 3, будутъ уже выбраны опредѣленныя единицы какъ для силы тока, такъ и для паденія потенціала.*

Легко показать<sup>2)</sup> вѣрность этого положенія на примѣрѣ. Остановимся на томъ случаѣ, когда за единицу для сопротивленія по неизвѣстнымъ намъ причинамъ былъ бы выбранъ современный омъ ( $\Omega$ ), т. е. *сопротивленіе столба ртути длиной въ 106,3 сантиметра, поперечнаго сѣченія квадратный миллиметръ при  $0^\circ$  и атмосферномъ давленіи (въсь ртути 14,4521 граммъ)*, тогда уравненіе № 4 принимаетъ видъ  $\frac{e}{t} = J^2 \Omega$  и уравненіе № 3  $J = \frac{\int}{\Omega}$ . Въ совре-

<sup>1)</sup> Это требованіе должно быть выполнено при установкѣ любой системы рациональныхъ единицъ измѣренія, т. к. одну изъ цѣлей, которую преслѣдуютъ при установкѣ рациональныхъ единицъ, составляетъ уничтоженіе коэффициентовъ пропорціональности

<sup>2)</sup> Доказательство выше сказаннаго предположенія вытекаетъ изъ теоремы о возможномъ числѣ независимыхъ переменныхъ при опредѣленномъ числѣ уравненій. *Если число наименованій съ неизвѣстными единицами равно числу уравненій, тогда всѣ единицы являются уже установленными рѣшеніемъ этихъ уравненій для случая подстановки извѣстныхъ единицъ.* Напр. ур. № 4 при  $W$  (извѣстномъ и  $k_2 = 1$ ) приметъ видъ  $\frac{1}{1} = 1 \cdot J^2$ , т. е. величина единицы для  $J$  установлена

менныхъ единицахъ (амперъ и вольтъ) уравненіе № 4 (законъ Ленца-Джоуля) и № 3 (законъ Ома) пишутся

$$\frac{e}{t} = A^2 \cdot \Omega \text{ и } A = \frac{V}{\Omega}$$

Сравнивая послѣдовательно вышенаписанныя уравненія, получаемъ, что  $J^2 = A^2$ , и  $\mathfrak{z} = V^1$ ), т. е. при  $A = 1$  и  $V = 1$  той же величинѣ равны и  $J$  и  $\mathfrak{z}$ . Отсюда непосредственно вытекаетъ необходимость измѣрять  $J$  и  $\mathfrak{z}$  въ тѣхъ же единицахъ, какъ и  $A$  и  $V$ , т. е. въ современныхъ амперахъ и вольтахъ. Такимъ образомъ весьма просто доказывается, что разъ только сопротивленіе измѣрено въ омахъ (время въ секундахъ и энергія въ джоуляхъ) и удовлетворено требованіе — элиминировать коэффиціенты пропорціональности, тѣмъ самымъ *теоретически* выбраны для измѣренія силы тока единица равная современному амперу и для измѣренія паденія потенціала единица равная современному вольту.

То, что показано въ частномъ случаѣ для ома, вѣрно и для любой изъ остальныхъ двухъ величинъ, входящихъ въ уравненіе № 1, № 3 и № 4. Отсюда вытекаетъ важное слѣдствіе, что *всю систему электромагнитныхъ единицъ можно устновить, если только выбрать (независимымъ путемъ) единицу для одной изъ трехъ величинъ: силы тока, паденія потенціала или сопротивленія.*

§ 8. **Единица Сименса.** Попытка произвольнаго выбора одной изъ единицъ была, напр., сдѣлана Сименсомъ, предложившимъ за единицу сопротивленія сопротивленіе столбика ртути длиной въ 1 метръ, поперечникъ въ квадр. миллиметръ, при 0°. Если остановиться на этой единицѣ, легко показать изъ уравненія № 4, что тогда единица для силы тока будетъ больше ампера въ  $\sqrt{1,063}$ , а для паденія потенціала (изъ уравн. № 3) меньше въ  $\sqrt{1,063}$ .

<sup>1)</sup> Возможный знакъ минуса при выборѣ единицъ не принимается во вниманіе, ибо онъ ничего новаго въ рѣшеніе вопроса не вноситъ.

§ 9. Экспериментальная установка рациональных единиц. Перейдемъ теперь къ экспериментальному осуществленію анализированнаго приема для установки единицъ измѣренія.

Для фиксированія вниманія выбираемъ исторически возможный случай и представимъ себѣ, что научный выборъ остановился бы на единицѣ Сименса для сопротивленія. Тогда прежде всего былъ бы приготовленъ опредѣленный проводникъ, сопротивленіе котораго было бы точно извѣстно въ единицахъ Сименса. Затѣмъ, погрузивъ этотъ проводникъ въ калориметръ, послѣ пропусканія тока, сила котораго фиксировалась бы какимъ бы то ни было методомъ (химическимъ дѣйствіемъ, магнитнымъ или инымъ), пришлось бы опредѣлить количество калорій, выдѣлившееся за время  $t$  прохожденія тока. Это количество теплоты соотвѣтствуетъ энергіи, выдѣлившейся въ участкѣ проводника, сопротивленіе котораго извѣстно въ единицахъ Сименса. Обозначивъ его сопротивленіе въ единицахъ Сименса черезъ  $(\mathfrak{S})$ , примѣняя уравненіе Ленца-Джоуля и перечисляя энергію, измѣренную въ калоріяхъ ( $Q$ ) на джоули получаемъ

$$\frac{e}{t} = 4,189 \frac{Q}{t} = J^2 \mathfrak{S}$$

Въ этомъ уравненіи всѣ величины, кромѣ  $J$ , численно опредѣлены, т. е.

$$J = \sqrt{\frac{4,189 \cdot Q}{t \cdot \mathfrak{S}}}$$

Вычисля  $J$ , т. е. подставляя въ уравненіе найденныя численныя значенія  $Q$ ,  $t$  и  $\mathfrak{S}$ , получаемъ  $J$  измѣренное въ выше указанныхъ (§ 8) единицахъ Сименса. Для установки этой единицы для  $J$  въ ту же замкнутую гальваническую цѣпь, по которой проходилъ измѣряемый токъ, должны быть включены приборы для наблюденія химическихъ, магнитныхъ или иныхъ дѣйствій этого тока, тогда, зная законы для этихъ дѣйствій, легко было-бы воспроизводить и измѣрять гальванической токъ въ этой новой единицѣ производной отъ „сименса“ и джоуля. Примѣненіемъ закона Ома легко

было бы дальше установить и единицу для паденія потенціала.

Полученная простота при установкѣ единицъ однако усложняется однимъ обстоятельствомъ: очевидно для такой установки необходимо точное знаніе механическаго эквивалента теплоты, который долженъ быть опредѣленъ независимымъ путемъ (отнюдь, конечно, не при помощи закона Ленца — Джоуля), т. е. тѣмъ путемъ, по которому шли Джоуль, Пулуй и др.

§ 10. Исторически сложившійся путь установки электромагнитныхъ единицъ измѣренія <sup>1)</sup>. Путь для выбора электрическихъ и магнитныхъ единицъ былъ намѣченъ въ концѣ XVIII вѣка, когда Кулонъ, руководимый Ньютоновскою философіей, вслѣдъ за открытіемъ и изученіемъ вѣсовъ крученія, посредствомъ этихъ вѣсовъ установилъ законы для взаимодѣйствія электрическихъ и магнитныхъ массъ. Кулонъ установилъ тогда законы для статическаго электричества и для взаимодѣйствія полюсовъ очень длиннаго и тонкаго магнита. Благодаря этимъ законамъ, были установлены единицы для измѣренія величинъ въ области явленій статическаго электричества и магнетизма.

§ 11. Законъ Біо—Савара. Законъ, аналогичный законамъ Кулона, установленъ Біо и Саваръ для взаимодѣйствія въ безвоздушномъ пространствѣ магнитной массы ( $m$ ) и бесконечно малаго элемента тока  $ds$ .

$$df = \frac{m \cdot J \cdot ds}{l^2} \sin \varphi \text{ урavn. № 5.}$$

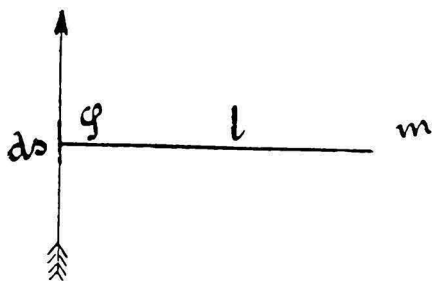
гдѣ  $df$  дѣйствующая сила, измѣренная въ динахъ,  $l$  разстояние  $m$  отъ  $ds$  (см. фиг. 1)  $\varphi$  уголъ между направлениемъ

<sup>1)</sup> Въ этомъ параграфѣ придется соприкоснуться съ наиболее сложными вопросами современной физики; для критическаго къ нимъ отношенія необходима читателю извѣстная подготовка (изученіе IV тома курса Физики проф. О. Д. Хвольсона). Мы знакомимъ читателя только съ той стороною вопроса, которая необходима для электрохимика, т. е. практически электрохимія играетъ существенную роль въ установкѣ единицъ ампера и вольта.

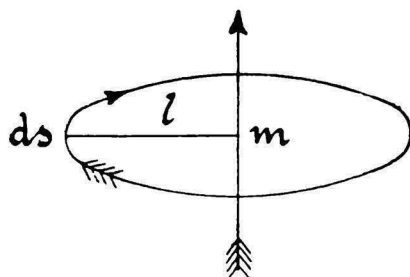
элемента  $ds$  и линіей, соединяющей этотъ элементъ съ точкой, въ которой сосредоточена магнитная масса.

Примѣняя этотъ законъ къ случаю, когда нѣкоторый замкнутый токъ въ формѣ круга дѣйствуетъ на магнитную массу, находящуюся въ его центрѣ (см. фиг. 2), и интегрируя уравненіе № 5 получаемъ

$$f = 2\pi \frac{m \cdot J}{i} \dots \text{уравн. № 5 bis.}$$



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Представимъ себѣ, что на опытѣ удалось измѣрить силу (въ динахъ), дѣйствующую между магнитной массой  $m$  (измѣренную въ  $C. G. S$  единицахъ, согласно данному въ § 6 опредѣленію) и кольцеобразнымъ токомъ, затѣмъ длину  $l$  въ сантиметрахъ, тогда число, вычисленное для  $J$  изъ уравненія № 5 bis дало бы силу тока, измѣренную къ  $C. G. S$ -электромагнитныхъ единицахъ.

Практически произвести измѣреніе въ идеальномъ приборѣ, отвѣчающемъ фигурѣ 2, невозможно. Прибѣгаютъ къ гораздо болѣе сложнымъ приборамъ; конечно, задача интегрированія уравненія № 5 для такихъ приборовъ крайне усложняется. Однако для любого прибора, въ окончательномъ видѣ получается уравненіе

$$J = n \cdot l \frac{f}{2\pi m} \text{уравн. № 5 var. bis.}$$

отличающееся отъ уравненія № 5 bis только множителемъ  $n$ , опредѣляемымъ разъ навсегда для даннаго прибора при данномъ расположеніи его частей.

НЕ  
УДУНТ  
(ИПЪТ)

§ 13. Амперъ. Возвращаясь къ случаю круговаго тока и магнитной массы въ центрѣ его (см. фиг. 2), когда  $m = 1$   $l = 1$  и  $J = 1$ , получаемъ

$$f = 2\pi.$$

Пользуясь послѣдней формулой, даютъ слѣдующее опредѣленіе для *C. G. S.* электромагнитной единицы силы гальваническаго тока: за *C. G. S. электромагнитную единицу силы гальваническаго тока* принимается величина, соответствующая току, который, протекая по окружности, описанной радіусомъ равнымъ единицѣ, дѣйствуетъ на единицу магнетизма, расположенную въ центрѣ этой окружности, съ силой равной  $2\pi$  динъ въ направленіи линій магнитныхъ силъ.

0,1 *C. G. S.* электромагнитной единицы силы гальваническаго тока получила названіе амперъ <sup>1)</sup>.

§ 14. Дѣйствіе тока на токъ. Вѣсы тока. Переходимъ теперь ко второму методу установки *C. G. S.* электромагнитной единицы силы тока, основанному на взаимодействіи двухъ токовъ. Разработанный въ послѣднее время методъ взаимодействия двухъ токовъ на приборѣ, получившемъ названіе „вѣсы тока“ („Current weigher“), оказался наиболѣе точнымъ по сравненію съ другими методами установки единицы силы тока <sup>2)</sup>.

Анализируя различные методы опредѣленія *C. G. S.* электромагнитной единицы силы тока W. Ayrton, J. Mather и F. Smith въ замѣчательномъ изслѣдованіи „Новые вѣсы тока“ <sup>3)</sup>, отдають безусловно предпочтеніе методу дѣйствія тока на токъ.

<sup>1)</sup> Срв. Курсъ физики О. Д. Хвольсонъ, т. IV, пер. половина стр. 449 и слѣд.

<sup>2)</sup> См. V. Jones. „Brit. Association Report“. Toronto (1897) 212; Proc. Roy. Soc. LXIII (1898) 204, Collected researches of Nation. physical Laboratory IV (1908) 1—84.

<sup>3)</sup> „A new current weigher“. National physical laboratory. Collected rescarehes, IV, 1—84 1908).

Въ основѣ этого метода лежитъ опять-таки законъ аналогичный закону Біо-Савара <sup>1)</sup>).

Послѣ интегрированія, уравненіе, отвѣчающее новому закону, принимаетъ видъ

$$f = J_1 J_2 \mathfrak{M}$$

гдѣ  $J_1$  и  $J_2$  сила взаимодействующихъ токовъ, а  $\mathfrak{M}$  коэффициентъ, зависящій отъ взаимной индукціи токовъ, опредѣляемый отдѣльно для каждаго прибора.

При равенствѣ силъ тока  $J_1 = J_2$ , уравненіе приметъ видъ

$$J = \sqrt{\frac{f}{\mathfrak{M}}}$$

Въ опытахъ Національной Физической Лабораторіи въ Тидингтонѣ  $\mathfrak{M} = 29,99856$ , при  $f$  измѣренномъ въ граммахъ (земное ускореніе въ Тидингтонѣ  $g = 981,2$ ) коэффициентъ  $\mathfrak{M}$  расчисленъ такъ, чтобы сила тока вычислялась сразу же въ амперахъ.

§ 15. **Кулонъ.** Переходя къ производнымъ единицамъ отъ единицы для силы тока, согласно вышеданному опредѣленію для силы тока, слѣдуетъ, что количество электричества, протекающее въ одну секунду черезъ поперечный разрѣзъ проводника при силѣ тока въ одинъ амперъ, должно служить электромагнитной единицей для количества электричества, такое количество электричества получило названіе *кулонъ*.

§ 16. **Вольтъ.** Для установки электромагнитной единицы паденія потенціала должно примѣнить уравненіе

$$\frac{e}{t} = A \text{ ; урavn. № 1 bis.}$$

гдѣ  $J$  уже замѣнено  $A$ , т. к. сила тока измѣрена въ амперахъ и факторъ пропорціональности приравненъ единицѣ.

Для одновременнаго измѣренія  $A$  и  $\frac{e}{t}$  должно опять-таки

<sup>1)</sup> См. курсъ физики О. Д. Хвольсона, *ibid.*

обратиться къ calorиметрическимъ измѣреніямъ, подобнымъ описаннымъ въ § 9.

Послѣ производства calorиметрическихъ опредѣленій  $Q$  и независимо  $A$ . Уравненіе № 1 bis приметъ видъ

$$z = \frac{4,189 Q}{t \cdot A}$$

Вычисленное число для  $z$  получило названіе паденія потенціала, измѣреннаго въ вольтахъ т. е.  $V$ , подставляя его въ уравненіе № 1 bis, получимъ искомое уравненіе № 2

$$\frac{e}{t} = A \cdot V$$

Легко показать, что одинъ вольтъ равенъ  $1 \cdot 10^8$  C. G. S. электромагнитныхъ единицъ для паденія потенціала. Подставимъ въ уравненіе № 2 C. G. S. значенія ампера и джоуля.

$$\text{джоуль} = \text{амперу} \times \text{вольтъ}$$

$$1 \cdot 10^7 \text{ эргъ} = 1 \cdot 10^{-1} \times \text{вольтъ}$$

$$\text{вольтъ} = 1 \cdot 10^8 \text{ (C. G. S. электромагн. единицы)}.$$

§ 17. **Электродвижущая или электровозбудительная сила.** Электродвижущая сила, дѣйствующая въ данной замкнутой цѣпи, является причиной гальваническаго тока и слѣдовательно обуславливаетъ паденіе потенціала во всей цѣпи. Очевидно, что *максимальное возможное паденіе потенціала въ данной замкнутой цѣпи равно дѣйствующей въ ней электродвижущей силѣ*. Численное равенство обѣихъ физическихъ величинъ получится только въ томъ случаѣ, если паденіе потенціала и электродвижущую силу измѣрятъ въ однѣхъ и тѣхъ же единицахъ, т. е. въ данномъ случаѣ въ вольтахъ.

§ 18. **Омъ.** Беремъ уравненіе для закона ома, подставляемъ величины измѣренныя въ вольтахъ и амперахъ, приравняемъ множитель пропорціональности единицъ, получаемъ

$$A = \frac{V}{W} \text{ урavn. № 3 bis}$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Чтобы найти единицу для сопротивленія, слѣдовательно, должно взять участокъ проводника паденіе потенціала, вдоль котораго измѣрено въ вольтахъ ( $V$ ), сила тока извѣстна въ амперахъ ( $A$ ), тогда

$$W = \frac{V}{A} = \Omega$$

гдѣ  $W$  замѣняютъ  $\Omega$ , т. е. показываютъ, что сопротивленіе измѣрено въ омахъ. Найденная такимъ образомъ единица для ома дефинирована въ § 7.

Тѣ же омы для даннаго участка можно найти и независимымъ путемъ, пользуясь калориметрическимъ методомъ, см. § 9. Однако послѣдній приѣмъ для опредѣленія ома не примѣняется. Наоборотъ послѣ установки единицы ампера и ома имъ пользуются для опредѣленія механическаго эквивалента теплоты ( $\mathcal{Q}$ ) по уравненію

$$\mathcal{Q} = \frac{A^2 \cdot \Omega \cdot t}{Q}$$

гдѣ  $\mathcal{Q}$  получается какъ соотношеніе джоуля къ калоріи, т. е. его нужно умножить на  $10^7$ , чтобы получить эквивалентъ калоріи въ эргахъ.

§ 19. „Закрѣпленіе“ электромагнитныхъ единицъ измѣренія. Легко себѣ представить, что невысказано каждый разъ, когда приходится измѣрять силу тока, прибѣгать къ „вѣсамъ тока“, къ калориметрамъ и т. п. Очевидно, что должно какимъ бы то ни было приѣмомъ „закрѣпить“ разъ точно измѣренныя величины для единицъ.

Поставленная задача распадается на двѣ послѣдовательныхъ:

- 1) методы фиксаціи установленныхъ единицъ,
- 2) эталонизація тѣхъ же единицъ.

§ 20. Методы фиксаціи электрическихъ единицъ. Казалось бы рѣшеніе задачи для фиксаціи ампера крайне просто: включить въ ту же гальваническую цѣпь, въ которую включены вѣсы тока, приборъ, въ которомъ тотъ же токъ производитъ химическое, магнитное или иное дѣйствіе. Опредѣливъ коли-

чественно соответствующіе дѣйствіе и силу тока повѣсамъ тока, изучивъ законы зависимости даннаго дѣйствія отъ силы тока, затѣмъ обратно можно судить о силѣ тока по химическому дѣйствію или иному, въ другихъ случаяхъ измѣренному.

Представимъ себѣ, что опытами при помощи вѣсовъ тока было установлено, что силѣ тока въ одинъ амперъ соответствуетъ химическое дѣйствіе его въ видѣ выдѣленія изъ растворовъ солей серебра металлическаго серебра 1,118 миллиграммъ въ секунду. Далѣе, зная законъ, согласно которому количество выдѣленнаго металла въ секунду, при постоянствѣ силы тока <sup>1)</sup>, пропорціонально этой послѣдней, легко по любому выдѣленію количества серебра любымъ токомъ, зная только время его дѣйствія, вычислить силу тока.

Очевидно, прежде чѣмъ перейти къ изученію фиксаціи единицы для силы тока, должно изучить законы химическаго его дѣйствія, такимъ является законъ Фарадея.

§ 21. **Законъ Фарадея.** Подробно законъ Фарадея изучается въ III-ей главѣ, здѣсь намъ необходимо знать только его количественную сторону, которая формулируется: *число разложенныхъ токомъ граммъ - эквивалентовъ пропорціонально количеству прошедшаго электричества, при чемъ факторъ пропорціональности одинъ и тотъ же для всѣхъ веществъ.*

Подъ числомъ граммъ - эквивалентовъ подразумѣвается вѣсъ вещества (опредѣленнаго химическаго соединенія), дѣленный на его химическій эквивалентъ.

Обозначивъ количество электричества, измѣренное въ кулонахъ, черезъ  $c$ , вѣсъ вещества черезъ  $x$ , его эквивалентный вѣсъ черезъ  $H$ , наконецъ факторъ пропорціональности черезъ  $F$  (Фарадеевская константа), получаемъ.

$$\frac{x}{H} = \frac{c}{F}$$

<sup>1)</sup> При переменнѣй силѣ тока можно говорить только о силѣ тока въ данный моментъ (измѣряемой по магнитнымъ его дѣйствіемъ) или о средней силѣ тока, т. е. той силѣ, которая опять-таки вычисляется изъ его химическаго дѣйствія приемомъ, какъ будто бы токъ оставался все время постояннымъ.

Для нахождения численного значения Фарадеевской константы, необходимо хотя бы в одномъ случаѣ точно опре-  
лить значеніе  $c$  и  $x$ , при знаніи  $H$ .

Рѣшеніе этой задачи трактуется въ III-ей главѣ. Укажемъ здѣсь, что вещество, избранное для разложенія токомъ, при точномъ опредѣленіи  $x$  и  $c$  это—водный растворъ азотно-кислаго серебра. По вѣсу выдѣлившагося серебра опредѣ-  
ляютъ  $x$ . Измѣренія произведены цѣлымъ рядомъ выдаю-  
щихся ученыхъ и собраны нами въ таблицѣ II. Согласно  
этимъ даннымъ, въ среднемъ одинъ кулонъ электричества  
выдѣляетъ 1,118 мил. граммъ серебра. Принимая эквивалентъ  
серебра равнымъ 107,93 получаемъ.

$$F = \frac{107,93}{1,118 \cdot 10^{-3}} = 96540$$

Новѣйшія изслѣдованія въ англійской Національной Лабо-  
торіи <sup>1)</sup> показали, что наиболѣе вѣроятной величиной для вѣ-  
сового количества серебра, соотвѣтствующаго одному кулону,  
является 1,11827 мил. граммъ серебра; съ другой стороны,  
эквивалентъ серебра новѣйшими изслѣдованіями <sup>2)</sup> пониженъ  
до 107,88. Если взять послѣднія величины, тогда Фарадеевская  
константа вычисляется равной 96470.

Въ дальнѣйшемъ мы будемъ примѣнять число 96540 для  
константы Фарадея. Причины, которыя заставляютъ придержи-  
ваться послѣдней величины, объясняются въ параграфѣ,  
трактующемъ эталонизацію электрическихъ единицъ.

Укажемъ на нѣкоторыя слѣдствія изъ закона Фарадея,  
знаніе которыхъ необходимо при опытной фиксаціи вели-  
чины одного ампера.

При постоянствѣ  $H$ , т. е. при одномъ и томъ же выдѣ-  
ляемомъ токомъ металлѣ (изъ соединеній той же степени оки-  
сленія)

$$c = \frac{F}{H} \cdot x \text{ или } c = \text{const} \cdot x$$

<sup>1)</sup> F. Smith, T. Mather и T. Lowry. Trans. of Royal Soc. Sec. A, CCVII 545.

<sup>2)</sup> См. таблицу атомныхъ вѣсовъ на 1911 годъ, опубликованную  
комиссіей при Берлинскомъ Химическомъ Обществѣ.

т. е. количество электричества пропорционально вѣсовому количеству выдѣлившагося вещества.

При постоянной силѣ тока, когда  $A = \frac{c}{t}$  слѣдуетъ

$$A = \frac{F}{H} \cdot \frac{x}{t}$$

т. е. сила тока пропорциональна вѣсовому количеству вещества и обратно пропорциональна его эквиваленту и продолжительности тока.

$\frac{H}{F}$  для солей серебра равно 0,001118, отсюда при разложеніи солей серебра

$$A = \frac{x}{0,001118 t}$$

§ 22. **Законы Кирхгофа.** Прежде, чѣмъ перейти къ описанію опытовъ, производимыхъ для фиксаціи величины ампера, необходимо познакомиться съ законами Кирхгофа, трактующими о развѣтвленіи тока, т. к. благодаря непостоянству сопротивленія серебряннаго вольтметра (см. гл. III) нельзя включать въ одну и ту же цѣпь, безъ особой регулировки силы ея тока, серебрянные вольтметры и вѣсы тока.

*Первый законъ Кирхгофа.*

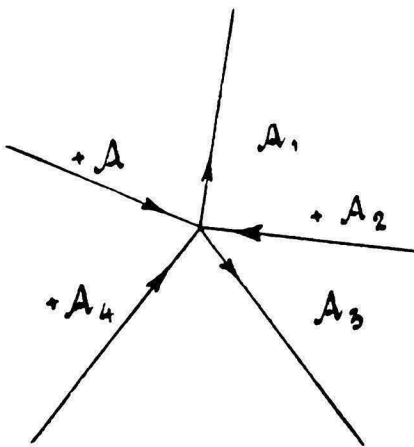
*Въ каждой точкѣ, въ которой пересѣкается нѣсколько проводниковъ, сумма силъ токовъ притекающихъ равна суммѣ силъ токовъ оттекающихъ отъ этой точки, т. е. алгебраическая сумма равна нулю*

$$\Sigma A = 0$$

Для случая, изображеннаго на фиг. 3.

$$A + A_1 + A_4 - A_2 - A_3 = 0$$

*Второй законъ Кирхгофа.* Въ замкнутой цѣпи сумма произведеній изъ амперъ на омы всехъ ея отдѣльныхъ участ-



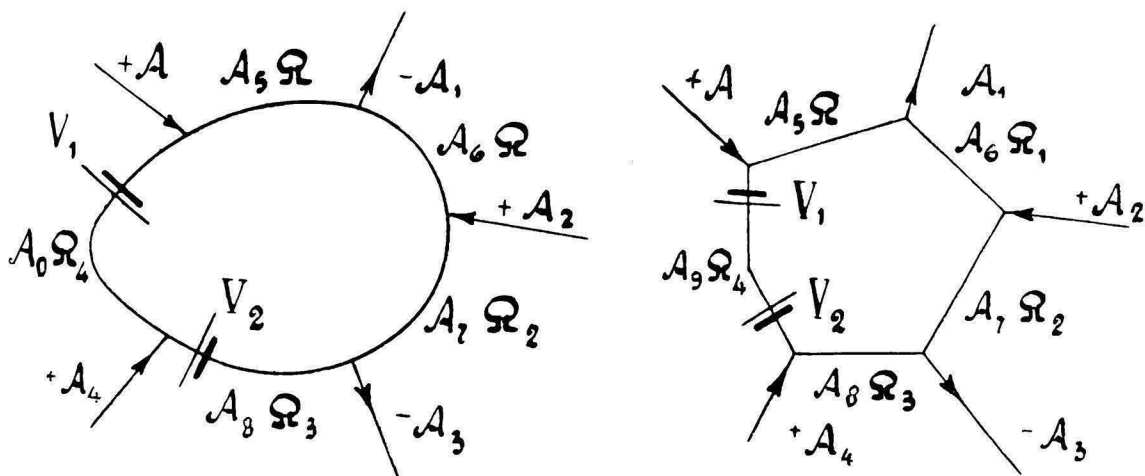
Фиг. 3.

ковъ равна электродвижущей силѣ (вольтамъ), фактически дѣйствующей въ этой цѣпи даже въ томъ случаѣ, когда въ данную цѣпь притекаетъ и оттекаетъ извнѣ электричество.

$$\Sigma V = \Sigma A \cdot \Omega$$

Въ случаѣ фиг. 4.

$$V_1 + V_2 = A_5 \Omega + A_6 \Omega_1 + A_7 \Omega_2 + A_8 \Omega_3 + A_9 \Omega_4$$



Фиг. 4.

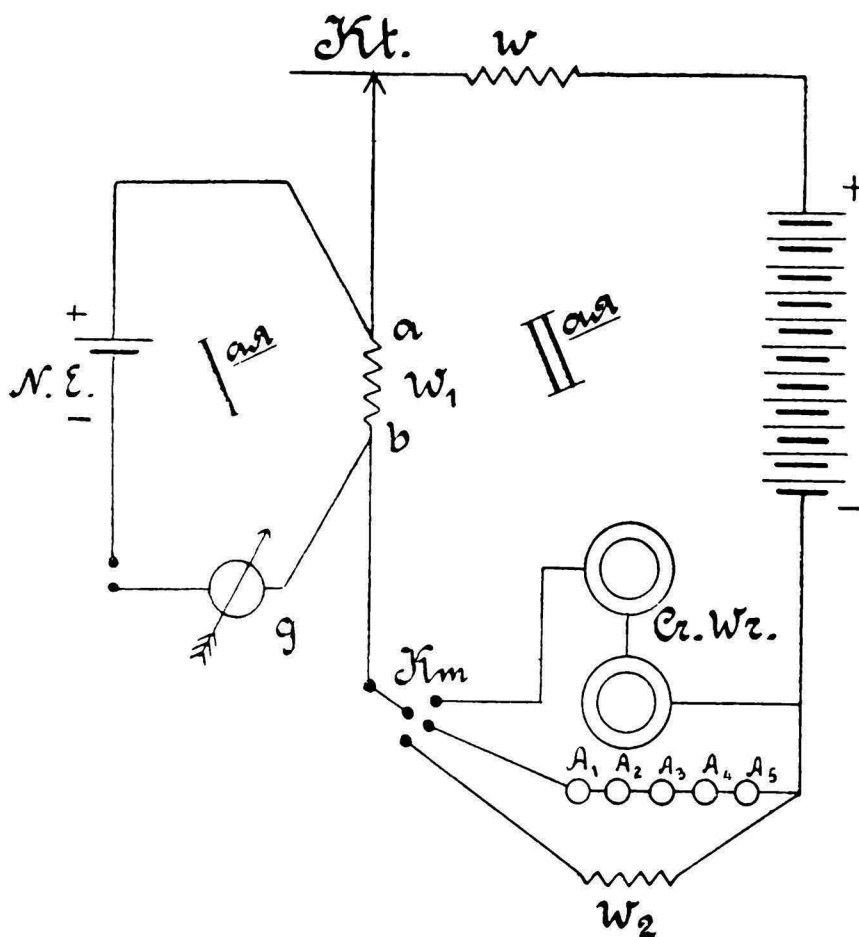
Первый законъ Кирхгофа независимо отъ выбранныхъ единицъ выражается  $\Sigma J = 0$ . Второй законъ Кирхгофа въ случаѣ произвольныхъ единицъ выражается  $k_1 \Sigma_3 = \Sigma J \cdot W$ , гдѣ  $k_1$  факторъ пропорциональности изъ закона Ома (уравн. № 3).

§ 23. **Схема установки вѣсовъ тока и серебряннаго вольтметра.** Знаніе законовъ Фарадея и законовъ Кирхгофа дѣлаетъ понятнымъ расположеніе приборовъ при сравненіи вѣсовъ тока съ серебряннымъ вольтметромъ (см. фиг. 5).

Въ I-ую замкнутую цѣпь фиг. 5 включены:

а) приборъ, дающій вполнѣ постоянную электродвижущую силу, такъ наз. нормальный элементъ  $N. E.$ <sup>1)</sup>. Въ опытахъ Національной Лабораторіи  $N. E.$  примѣнялся элементъ Уитстона съ электродвижущей силой, равной 1,01830 вольта;

<sup>1)</sup> См. главу „Нормальные элементы“.



Фиг. 5.

б) весьма чувствительный гальванометръ  $g$  для опредѣленія появленія въ данномъ участкѣ малѣйшаго тока;

с) очень точно измѣренное и постоянное сопротивленіе  $W_r$ . Въ опытахъ англійской національной Лабораторіи  $W_r$  было хорошо изученное сопротивленіе, равное одному ому. Въ зависимости отъ температуры отдѣльныхъ опытовъ величина его колебалась отъ 0,999741 до 1,000116.

Участокъ I-ой цѣли  $W_1$  являлся общимъ со II-ой цѣлью, въ которую, кромѣ того, были включены:

а) коммутаторъ  $K_m$ , который позволялъ послѣдовательно включать или вѣсы тока  $Cr. W_r$ , или серебрянные вольтметры ( $A_1; A_2; A_3$  и т. д.) или сопротивленіе  $W_2$ , равное сопротивленію вольтметровъ;

б) батарея аккумуляторовъ, полюса которыхъ располагались такъ, чтобы положительный полюсъ былъ соединенъ съ положительнымъ полюсомъ *N. E.*, а отрицательный съ отрицательнымъ (см. фиг. 5), благодаря этому можно достигнуть отсутствія тока въ участкѣ I-ой цѣпи съ нормальнымъ элементомъ и гальванометромъ (*g*), перемѣщая подвижный контактъ *Kt*. сопротивленія *W* до тѣхъ поръ, пока указатель гальванометра не покажетъ отсутствія тока.

За все время опыта, послѣ замыканія I-ой и II-ой цѣпи, слѣдятъ за отсутствіемъ тока въ I-ой цѣпи въ части ея съ *N. E.*, тогда, благодаря постоянству вольтъ послѣдняго, сила тока во II-ой цѣпи остается строго постоянной, ибо согласно второму закону Кирхгофа имѣемъ для I-ой цѣпи

$$V = 0 + J_1 W_1$$

гдѣ  $J_1$  сила тока въ участкѣ (*ab*), соответствующемъ  $W_1$ , общемъ со II-ой цѣпью. Согласно первому закону Кирхгофа, примененному къ точкѣ *a* или *b*.

$$J_1 + 0 = J_2$$

гдѣ  $J_2$  сила тока во II-ой цѣпи. Очевидно, что

$$J_2 = J_1 = \frac{V}{W_1}$$

и при постоянствѣ  $V$  и  $W_1$  величина  $J_2$  остается строго одной и той же при какихъ бы то ни было измѣненіяхъ во II-ой цѣпи, если только перемѣщеніемъ контакта *Kt*. удастся достигнуть отсутствія тока въ I-ой цѣпи въ участкѣ съ *N. E.*

Изслѣдованіе начинаютъ съ того, что при помощи вѣсовъ тока опредѣляютъ силу тока  $J_2$ ; затѣмъ переключаютъ на  $W_2$  и регулируютъ контактъ *Kt*, пока указатель гальванометра не покажетъ отсутствія тока, теперь въ моментъ отсчета времени коммутируютъ на вольтметры, при чемъ при помощи контакта *Kt* слѣдятъ все время за отсутствіемъ тока въ участкѣ I-ой цѣпи съ *N. E.*, такимъ образомъ, несмотря

на нѣкоторое колебаніе въ сопротивленіи вольтметровъ, все же поддерживаютъ все время силу тока равную  $J_2$ .

Въ опытахъ національной лабораторіи сила тока была

$$J_1 = J_2 = \frac{1,0183}{1} = 1,0183 \text{ ампера}$$

чувствительность гальванометра была около  $1 \cdot 10^{-9}$  ампера, т. е. можно уже было замѣтить колебанія порядка одной билліонной ампера въ силѣ тока.

При посредствѣ описаннаго приѣма большимъ числомъ опытовъ было получено, что одинъ амперъ въ секунду, т. е. одинъ кулонъ электричества, проходя черезъ серебряный вольтметръ, выдѣляетъ 1,11827 милл. грамма серебра.

§ 24. **Эталонизація электрическихъ единицъ измѣренія.** Переходимъ къ эталонизаціи электрическихъ единицъ измѣренія, т. е. къ составленію правилъ и приборовъ, благодаря которымъ удастся сохранить опредѣленную единицу измѣренія на болѣе или менѣе продолжительный срокъ. Формально актъ эталонизаціи единицъ измѣренія производится на международныхъ конгрессахъ и сѣздахъ ученыхъ и техниковъ, а соотвѣтствующіе приборы и копіи устраиваются и хранятся или въ Международномъ Бюро Мѣръ и Вѣсовъ въ Парижѣ, или въ соотвѣтствующихъ учрежденіяхъ въ различныхъ государствахъ.

Устраивать отдѣльные независимые эталоны для всѣхъ единицъ измѣренія можно было бы только въ томъ случаѣ, если бы эталоны математически точно соотвѣтствовали теоретически установленнымъ величинамъ. Ясно, что благодаря неизбѣжнымъ ошибкамъ измѣренія, это не достижимо и любой совершенный эталонъ, хотя бы на самую небольшую величину, но все же отличается отъ теоретической единицы.

Въ силу этой неизбѣжной погрѣшности любого эталона, онъ въ свою очередь теоретически является новой независимой единицей и все то, что относится къ правиламъ о выборѣ первой независимой единицы для электрическихъ измѣреній, относится и къ эталону (см. § 7), т. е. *принятіе*

эталона для одной изъ электрическихъ единицъ (ома, ампера или вольта) является, уже благодаря двумъ уравненіямъ

$$\frac{e}{t} = A \cdot V$$

и

$$A = \frac{V}{\Omega}$$

эталонизаціей и двухъ остальныхъ, если только считать, что единица для измѣренія энергіи является уже эталонизированной величиной.

Послѣднее обстоятельство позволяетъ ввести и второй эталонъ, въ томъ случаѣ, когда передъ  $e$  появляется какой-либо множитель, напримѣръ механической эквивалентъ тепла.

Во всѣхъ тѣхъ областяхъ техники и науки, гдѣ работаютъ только съ однимъ уравненіемъ, напримѣръ въ электротехникѣ съ  $A = \frac{V}{\Omega}$ , очевидно возможно работать съ двумя эталонами, ибо отпадаетъ первое уравненіе, понижающее число возможныхъ эталоновъ на одинъ. Строго обязательнымъ эталономъ въ настоящее время должно считать эталонъ ома. Величина его приведена въ § 7.

Эталонизація ома была произведена на конгрессѣ въ Чикаго въ 1893 году и соответствующая величина получила названіе интернаціональнаго ома.

На томъ же конгрессѣ было установлено и значеніе ампера. Онъ получилъ названіе интернаціональнаго ампера и при настоящемъ состояніи электрохиміи и электротехники эту величину должно считать общепринятой въ лабораторіяхъ и техникѣ и мы въ этомъ отношеніи никакихъ новшествъ въ нашемъ учебникѣ вводить не предполагаемъ <sup>1)</sup>. Однако укажемъ, что при современномъ эталонѣ ома истинный, т. е. отвѣчающій эталону ома, амперъ по всей вѣроятности на 0,025% больше, ибо истинный амперъ, согласно изслѣдова-

<sup>1)</sup> Этимъ объясняется сохраненіе нами для Фарадеевской константы числа 96540, соответствующаго интернаціональному амперу.

ніямъ Лондонской Національной Лабораторіи, выдѣляетъ 1,11827 миллиграммъ серебра, а не 1,118.

Однако интернаціональный амперъ настолько вошелъ въ науку и технику, что мы считаемъ даже необходимымъ привести дословно постановленіе конгресса въ Чикаго <sup>1)</sup>:

„Единицей для силы тока считается интернаціональный амперъ, составляющій 0,1 силы тока *C. G. S.* электромагнитной единицы. Онъ воспроизводится постояннымъ токомъ, выдѣляющимъ изъ воднаго раствора азотнокислаго серебра, при условіяхъ описанныхъ ниже <sup>2)</sup>, 0,001118 грамма серебра въ секунду.“

На томъ же конгрессѣ была предложена единица для электродвижущей силы, слѣд. и для паденія потенціала—это интернаціональный вольтъ. Однако, при принятіи вышеупомянутаго эталона ома, дефинировка его какъ  $\frac{1000}{1434}$  электродвижущей силы элемента Клерка при  $15^\circ$  (см. главу Нормальные элементы) настолько ошибочна, что въ настоящее время этотъ интернаціональный вольтъ больше не примѣняется, а примѣняется вольтъ, близкій къ 1 : 1,4328 электродвижущей силы элемента Клерка при  $15^\circ$  <sup>3)</sup>.

**§ 25. Узаконеніе государствами элентрическихъ единицъ измѣренія.** Къ 1898 году Германское правительство узаконило величину ампера.

Первый параграфъ тождественъ съ вышеприведеннымъ (см. § 24) постановленіемъ конгресса въ Чикаго, второй гласитъ слѣдующее:

<sup>1)</sup> Общепризнанность интернаціональнаго ампера объясняется тѣмъ, что ошибка въ 0,025% лежитъ далеко за предѣлами обычныхъ измѣреній, т. е. остается вполнѣ незамѣченной при таковыхъ.

<sup>2)</sup> Условія нами не приводятся, т. к. въ настоящее время они немного измѣнены и общеприняты въ формѣ, выработанной Германскимъ законодательствомъ, см. § 25.

<sup>3)</sup> При эталонизации ома и ампера, вольтъ отнюдь не можетъ быть эталонизированъ. Въ центральныхъ измѣрительныхъ учрежденіяхъ вольтметры должны быть калиброваны посредствомъ эталона ома и ампера примѣненіемъ закона ома. На самомъ дѣлѣ современные приборы такъ и провѣряются, при косвенномъ посредствѣ нормальныхъ элементовъ.

2) „Условія опредѣленія ампера“ <sup>1)</sup>.

„Жидкость (при электролизѣ) должна содержать отъ 20 до 40 вѣсовыхъ частей чистаго азотнокислаго серебра на 100 частей свободной отъ хлора, перегнанной воды; ее должно примѣнять только до тѣхъ поръ, пока въ суммѣ электролитически выдѣлится 3 грамма серебра на 100 кубич. сант. раствора“.

„Анодъ, поскольку онъ погруженъ въ растворъ, долженъ быть изъ химически чистаго серебра, катодъ долженъ быть платиновый. Количество выдѣлившагося на катодѣ серебра не должно превышать 0,1 грамма на квадратный сантиметръ“.

„Плотность тока не должна превышать на анодѣ одной пятой, а на катодѣ одной пятидесятой ампера на квадратный сантиметръ“.

„Передъ взвѣшиваніемъ должно катодъ обмывать свободной отъ хлора перегнанной водой, пока промывная вода, при прибавленіи капли соляной кислоты болѣе не покажетъ помутнѣнія, затѣмъ его должно 10 минутъ оставить стоять съ перегнанной водой температуры 70° до 90° и снова обмыть перегнанной водой. Послѣдняя вода должна отнюдь не давать мути съ соляной кислотой“.

Въ заключеніе этого параграфа должно сказать, что отчасти заботами государствъ, отчасти пожертвованіями частныхъ лицъ созданы учрежденія: Парижское Международное Бюро мѣръ и вѣсовъ, Лондонская Національная Физическая Лабораторія и Берлинскій Имперскій Институтъ; въ трудахъ, публикуемыхъ этими учрежденіями, главнымъ образомъ и сосредоточена экспериментальная сторона проблемы, т. е. установка электрическихъ единицъ измѣренія <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Reichsgesetzblatt, 1901, № 16.

<sup>2)</sup> Россія не имѣетъ самостоятельнаго національнаго учрежденія.

Т а б л и ц а I.

## Сравненіе единицъ измѣренія энергіи и эффента.

	Эргъ.	Вольтъ-кулонъ Уаттъ-сек. Джоуль.	гр.-калорія.	Литръ-атмосф.	Килограммо- метръ.	Лошадиная сила въ секунду.
Эргъ . . .	1	$10^{-7}$	$0,23872 \cdot 10^{-7}$	$9,8692 \cdot 10^{-10}$	$1,0198 \cdot 10^{-8}$	$1,36 \cdot 10^{-10}$
Джоуль . . .	$10^7$	1	0,23872	$9,8692 \cdot 10^{-3}$	0,10198	0,00136
1 гр.-калорія . . .	$4,189 \cdot 10^7$	4,189	1	$4,1342 \cdot 10^{-2}$	0,427	0,0057
1 литръ-атмос. . .	$1,0133 \cdot 10^9$	$1,0133 \cdot 10^2$	24,188	1	10,333	0,1378
1 кгг.-метръ . . .	$9,806 \cdot 10^7$	9,806	2,341	0,09678	1	0,01333
1 лошад. сила въ секунду . . .	$7,355 \cdot 10^9$	735,5	175,6	7,26	75	1

Т а б л и ц а II.

## Кулонъ-эквивалентъ серебра (абсолютн. методъ).

Авторъ.	Методъ.	Найденная величина мгг.	Опублик. (годъ).
Маскаръ	Вѣсы тока	1,1156	(1882) J. de Phys. II 109; (1884) III 283
Ф. и В. Кольраушъ	Танг.-бусоль	1,1183	(1886) Wied. Ann. XXVII 1
Релэ & Зейдуикъ	Вѣсы тока	1,1179	(1884) Phil. Trans. CLXXV 111
Грэ	Синусъ-бусоль	1,1183	(1886) Phil. Mag. XXII 389
Кѣпсель	Вѣсы тока	1,1174	(1887) Wied. Ann. XXXI 250
Петерсонъ & Гутзе	Динамометръ	1,1192	(1898) Phys. Rev. VII 257
Нела & Ледюкъ	Вѣсы тока	1,1195	(1903) C. r. CXXXVI 1649
Фанъ Дейкъ & Кунстъ	Танг.-бусоль	1,11823	(1904) Ann. Phys. XIV [4] 396
Націон. Физ. Лаб. Берл. Имп. Инст.	Вѣсы тока "	1,11827 1,11818	(1908) Phil. Trans. CCVII (A) 545 "

## Кулонъ-эквивалентъ серебра по электродвиж. силѣ норм. элементовъ.

Кергартъ	Клерка элем. эл. дв. = 1,433	1,1180	(1884) Ann. I. Sc. XXVIII 374
Эттинггаузенъ	при $15^\circ$	1,1188	(1884) Z. Elektrot. II 484
Калэ	"	1,1180	(1898) Z. Instrum. XVIII 229, 267
Гутзе	"	1,1181	(1904) Phys. Rev. XIX 138
Ричардсъ & Гем- родъ	Сравн. съ мѣдн. вольтаметр. (?)	1,1175	(1900) Z. phys. Ch. XXXII 321
Лапортъ & Де-ла-Горжь	Элементъ Уитстона	1,11821	(1910) B. Soc. intern. des Electr. 3

РБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## Глава III.

**Законъ Фарадея и вольтаметрiя.**

§ 1. **Вольтаэлектрометръ Фарадея.** Во II-ой главѣ приведена формулировка закона Фарадея. Исключительное значеніе этого закона для электрохиміи заставляетъ насъ, не ограничиваясь одной формулировкой, подобно тому какъ это сдѣлано для законовъ Ленца, Ома и Кирхгофа, посвятить изученію закона Фарадея отдѣльную главу.

Законъ Фарадея былъ открытъ около 1833 года, когда Фарадей началъ свои изслѣдованія надъ доказательствомъ тождества статическаго электричества, получаемаго въ машинахъ тренія, и динамическаго, получаемаго отъ гальваническихъ элементовъ. Свою проблему Фарадей формулировалъ приблизительно слѣд. образомъ: если оба электричества одинаковы, тогда и производимыя ими дѣйствія должны быть одинаковы.

Для измѣренія химическихъ дѣйствій этихъ электричествъ Фарадей конструировалъ своеобразный *вольтаэлектрометръ* или *вольтаметръ*, по позднѣйшей номенклатурѣ.

Первый вольтаметръ Фарадея представлялъ бумажку, смоченную растворомъ іодистаго калия, на которой опредѣлялось количество электричества по величинѣ пятна отъ іода, выдѣлившагося у анода, при прикосновеніи къ бумажкѣ двумя концами платиновой проволоки, соединенной съ полюсами батареи. Наблюдая за величиной этихъ іодныхъ пятенъ, гений Фарадея создалъ громадной важности индукцію: „изъ этого слѣдуетъ“, какъ заключаетъ Фарадей: „что химическая сила (химическое дѣйствіе) прямо пропорціональна абсолютному количеству прошедшаго электричества“<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Pog. Ann. XXIX, 377 (1833).

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

§ 2. Номенклатура, выработанная Фарадеемъ. 9 января 1834 г. былъ представленъ Royal Society <sup>1)</sup> знаменитый седьмой рядъ Фарадеевскихъ изслѣдованій. Въ этой работѣ Фарадей даетъ всю современную электрохимическую номенклатуру: электродъ, электролитъ, электролизъ, анодъ, катодъ, іонъ, аніонъ, катионъ и т. д. При этомъ Фарадей пишетъ: „если только названія хорошо дефинированы, тогда я надѣюсь, что ихъ примѣненіе позволитъ избѣжать кое-какихъ описаній и неопредѣленностей въ выраженіяхъ. Я не думаю ихъ примѣнять чаще, чѣмъ нужно, ибо знаю, что наука одно, а названіе нѣчто другое“. Въ данномъ случаѣ Фарадею пришлось невольно ошибиться, такъ какъ номенклатура, предложенная имъ, настолько слилась теперь съ нашей наукой, что составляетъ съ ней нераздѣльное цѣлое.

Вкратцѣ напомнимъ Фарадеевскіе термины. Вспомнимъ, что по соглашенію между физиками направленіе тока считается согласно движенію положительнаго электричества, т. е. во внѣшнемъ проводникѣ отъ менѣе окисляющагося металла или угля къ болѣе окисляющемуся: въ элементѣ Даніеля—отъ мѣди къ цинку, въ элементѣ Бунзена или Грове—отъ угля къ цинку, въ элементѣ Джекеса (см. главу „Угольная проблема“) отъ желѣза къ углю. Фарадей назвалъ любой проводникъ тока, погруженный въ растворъ, электродомъ: очевидно токъ идетъ во внѣшнемъ проводникѣ отъ положительнаго электрода гальванической батареи къ отрицательному. Внутри гальваническаго элемента электроположительныя части молекулъ, атомы металловъ и водородъ, на которыхъ находятся положительные заряды, переносятся вмѣстѣ съ токомъ; а остатки кислотъ, послѣ отдѣленія электроположительныхъ частей молекулъ, переносятся токомъ въ обратномъ направленіи; вотъ эти переносимыя токомъ части молекулъ Фарадей назвалъ *іонами*. Ионы съ положительными зарядами получили названіе *катионовъ*, а съ отрицательными *анионовъ*. Тѣ электроды, у которыхъ вы-

<sup>1)</sup> Основано въ 1663 году; съ 1665 г. издаетъ Philosophical Transactions. Общество это имѣетъ значеніе англійской академіи наукъ.

дѣляются катионы или растворяются анионы (хлоръ, кислородъ и т. п.), Фарадей назвалъ *катодомъ*; а тѣ электроды, у которыхъ выдѣляются анионы или растворяются катионы, были названы *анодомъ* <sup>1)</sup>.

§ 3. **Изслѣдованіа Фарадея.** Въ той же работѣ Фарадей описываетъ современный газовый вольтметръ или какъ его теперь чаще называютъ *кулонометръ*: „этотъ приборъ представляетъ единственный извѣстный намъ измѣритель Вольтова электричества. Независимо ни отъ времени, ни отъ напряженія, ни отъ какихъ-либо измѣненій тока, ни отъ его перерывовъ, онъ точно отсчитываетъ количество прошедшаго сквозь него электричества и даетъ возможность непосредственнымъ взглядомъ“ (по объему выдѣлившагося газа) „опредѣлить количество этого электричества“. Не останавливаясь здѣсь на описаніи газоваго кулонометра, какъ онъ былъ описанъ Фарадеемъ, скажемъ, что это былъ современный газовый кулонометръ, наполненный сѣрной кислотой, съ металлическими платиновыми, или иными нерастворимыми электродами.

Съ такимъ приборомъ Фарадей прежде всего доказалъ пропорціональность между количествомъ электричества  $s$  и вѣсовымъ количествомъ  $x$ , выдѣлившагося вещества.

$$x = k_3 s$$

Затѣмъ Фарадей, включая въ одну и ту же цѣпь, на одно и то же время рядъ кулонометровъ, доказалъ, что при прохожденіи одного и того же количества электричества и разложеніи разныхъ веществъ, вѣсовое количество выдѣлившагося вещества пропорціонально его эквиваленту, т. е.  $\frac{x}{H} = \text{const.}$  (при постоянн.  $s$ ); а такъ какъ при разныхъ количествахъ электричества  $H$  остается тѣмъ же, а  $x$  воз-

<sup>1)</sup> Въ любой комбинаціи электродовъ и электролитовъ, по которымъ проходитъ токъ, проще всего разобратся, если разъ навсегда усвоить, что съ *положительнымъ электричествомъ*, отъ *анода къ катоду*, переносятся *токомъ катионы*, т. е. *іоны металловъ и водорода*.

растаетъ пропорціонально  $c$ , слѣдуетъ  $\frac{x}{H} = c \cdot \text{const.}$ , обозначая  $\text{const}$  черезъ  $\frac{1}{F}$  получимъ законъ Фарадея, т. е.

$$\frac{x}{H} = \frac{c}{F}$$

Болѣе чѣмъ для 50 различныхъ электролитовъ въ водныхъ растворахъ Фарадей доказалъ пропорціональность ихъ  $H$  съ вѣсовымъ количествомъ, выдѣлившимся при прохожденіи одного и того же количества электричества. Предвидя возраженія противъ всеобъемлющаго значенія новаго закона, Фарадей произвелъ изслѣдованія и съ расплавленными солями въ отсутствіи воды. Въ самомъ дѣлѣ, противники закона Фарадея могли возразить, что въ водныхъ растворахъ первичнымъ процессомъ можетъ быть разложеніе воды и вмѣстѣ съ тѣмъ законъ эквивалентнаго выдѣленія веществъ имѣетъ мѣсто только потому, что образовавшійся при электролизѣ водородъ и кислородъ уже химически выдѣляютъ въ эквивалентныхъ количествахъ прочія вещества. Опыты электролиза расплавленныхъ безводныхъ  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$  и др. блестяще подтвердили вновь открытый законъ и тѣмъ устранили какія бы то ни было возраженія.

Какъ примѣръ, приведемъ опытъ Фарадея электролиза  $\text{SnCl}_2$ . Безводное хлористое олово помѣщалось въ пробирку съ впаянной въ дно платиновой проволокой, служившей катодомъ. Въ ту же пробирку погружалась платиновая проволока—анодъ. Послѣ электролиза предварительно расплавленной массы и ея охлажденія, пробирка разбивалась и по привѣсу платиновой проволоки, на концѣ которой загнутаю петлей, собирался королекъ олова, опредѣлялось вѣсовое количество послѣдняго, выдѣленное токомъ. Въ ту же цѣль включался газовый кулонометръ. Вотъ числа одного изъ опытовъ Фарадея <sup>1)</sup>. Токъ выдѣлилъ 3,2 грана олова и 3,85 куб. дюймовъ гремучей смѣси. 100 куб. дюймовъ гремучей смѣси

<sup>1)</sup> Сравн. Ostwald Elektrochemie. 520.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

вѣсятъ 12,9 грана, т. е. 3,85 куб. дюйм. вѣсятъ 0,497 грана. Примѣняя уравненіе  $\frac{x}{H} = \text{const}$ , получимъ  $\frac{0,497}{9,008} = \frac{3,2}{55,9}$ , послѣднее вѣрно въ предѣлахъ возможныхъ тогда ошибокъ опыта. Если по даннымъ Фарадея вычислить эквивалентъ олова, тогда получается число 57,9, только на 2,7% отличающееся отъ современнаго 59,5.

§ 4. **Феноменологическій <sup>1)</sup> выводъ закона Фарадея.** Попытаемся связать законъ Фарадея съ основными положеніями современной науки.

Слѣдующія положенія можно признать естественно вытекающими (само собой понятными):

а) Гальванической токъ, проходя рядъ кулометровъ съ растворами солей одного и того же металла, одной и той же степени окисленія долженъ выдѣлить на всѣхъ катодахъ одно и то же количество металла, т. е. въ одной и той же замкнутой цѣпи, въ одно и то же время изъ растворовъ  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и т. п. должно выдѣлиться одно и то же количество серебра. Естественность этого положенія вытекаетъ хотя бы изъ того, что въ противномъ случаѣ въ смѣси двухъ солей одного и того же металла получается неопредѣленное рѣшеніе. Очевидно, что при разложеніи 170 gr.  $\text{AgNO}_3$ , разложится 156 gr. сѣрноокислаго серебра, что составляетъ  $\frac{1}{2}$   $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

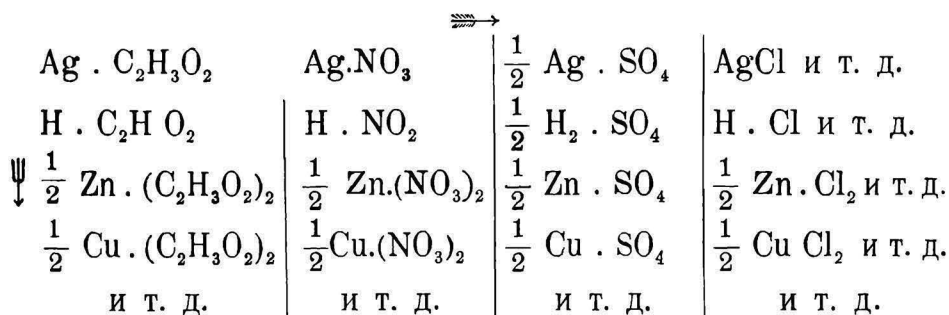
б) Часть молекулы (аніонъ), оставшаяся послѣ отдѣленія металла (катіона), хотя бы временно должна нацѣло появиться какъ таковая; а такъ какъ выдѣленіе ея происходитъ только у анода, слѣдовательно аніонъ долженъ хотя бы временно нацѣло, т. е. въ эквивалентномъ количествѣ, появиться у анода. Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что при разложеніи вышеупомянутыхъ солей серебра  $\text{NO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  и  $\frac{1}{2}$   $\text{SO}_4$  и т. п. хотя бы временно, нацѣло должны появиться у анода.

Примѣняя это разсужденіе къ солямъ одной и той же кислоты различныхъ и металловъ и къ самой кислотѣ, получимъ,

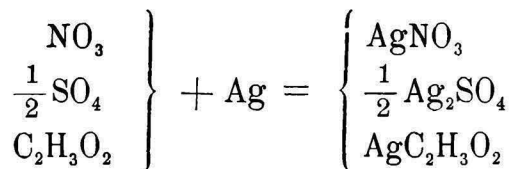
<sup>1)</sup> По терминологіи Маха, отличающейся отъ болѣе старой Гегеля, феноменологическій обозначаетъ: вытекающій изъ взаимной естественной зависимости явленій.

какъ слѣдствіе, выдѣленіе металловъ и водорода, т. е. катионовъ въ эквивалентныхъ количествахъ.

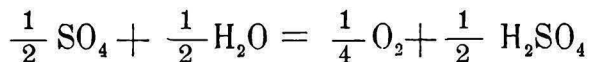
Демонстрировать неизбѣжность вывода закона Фарадея изъ положенія *b* можно ниже приведенной таблицей, гдѣ стрѣлки показываютъ горизонтальные и вертикальные ряды, по которымъ распространяется дѣйствіе правила *b*. Такъ какъ въ такую таблицу возможно включить всѣ соли, щелочи и кислоты, то слѣдовательно, возможно демонстрировать законъ Фарадея для всѣхъ разлагаемыхъ токомъ веществъ.



Изъ приведеннаго положенія *b* естественно вытекаетъ, что въ томъ случаѣ, когда катионъ или анионъ не выдѣляются какъ таковые на электродахъ, а вступаютъ въ химическое взаимодействіе или съ послѣднимъ, или съ растворителемъ, продукты этой химической реакціи опять-таки выдѣляются въ эквивалентныхъ количествахъ. Напр.:



или



т. е. при прохожденіи черезъ рядъ кулометровъ, если въ одномъ изъ нихъ выдѣлится 1 гр. водорода, тогда у платиноваго катода выдѣлится 107,9 гр. серебра изъ солей серебра; а у серебряннаго анода растворится 107,9 гр. серебра, и у платиноваго выдѣлится 8 гр. кислорода и т. д.

УДУНТ  
(ИПБТ)

§ 5. **Электрохимическій эквивалентъ. Кулонъ-эквивалентъ.** При помощи Фарадеевской константы  $F$  можно вычислить весьма чеважную величину для любого электролита, именно то количество вещества, которое выдѣлится при прохожденіи черезъ растворъ электролита одного кулона, ибо при  $c = 1$  по закону Фарадея

$$x_1 = \frac{H}{F}$$

Это количество вещества ( $x_1$ ) было названо Гельмгольцемъ въ 1877 году *электрохимическій эквивалентъ*.

Гельмгольць пишетъ <sup>1)</sup>: „Электрохимическимъ эквивалентомъ іона мы будемъ называть то его количество, которое выдѣляется при избранныхъ нами единицахъ силы тока и времени“.

Въ настоящее время, когда состоялось соглашеніе относительно величины и названія для единицы количества электричества, естественно назвать вѣсовое количество вещества, выдѣляющееся при прохожденіи одного кулона электричества *кулонъ-эквивалентомъ*; а количества вещества, выдѣляющіяся при прохожденіи тока, силою въ одинъ амперъ, въ теченіе одного часа—*амперъ-часъ-эквивалентомъ* и т. п., сохранивъ терминъ *электрохимическій эквивалентъ*, какъ общій для всѣхъ подобныхъ величинъ. Числовыя данныя для кулонъ-эквивалентовъ и амперъ-часъ-эквивалентовъ нѣкоторыхъ іоновъ собраны въ концѣ этой главы, въ табл. III.

§ 6. **Законъ Фарадея въ формулировкѣ Гельмгольца.** При прохожденіи очень слабыхъ токовъ не удается иногда подмѣтить разложеніе электролита, однако изслѣдованія электродовъ, на которыхъ должно было обнаружиться выдѣляемое вещество, показываютъ, что электроды претерпѣваютъ нѣкоторыя измѣненія (поляризацію, см. соотвѣтствующую главу), которыя могутъ быть объяснены только тѣмъ, что іоны при электролизѣ были принесены токомъ къ электроду. Чтобы подчинить закону Фарадея и эти явленія, не подходящія подъ выше цитированные случаи, Гельмгольць даетъ

<sup>1)</sup> Wied. Annal. II, 201 (1887).

НЕ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

самое общее опредѣленіе для закона Фарадея <sup>1)</sup>, онъ пишетъ, что согласно этому закону: „черезъ каждое поперечное сѣченіе электролитическаго проводника всегда наблюдается эквивалентное электрическое и химическое движеніе“ (см. гл. IV).

§ 7. **Электрическій зарядъ іона. Электронъ.** Изъ предыдущаго ясно, что каждому выдѣляющемуся на электродѣ (или, по Гельмгольцу, перемѣщающемуся) іону соотвѣтствуетъ опредѣленное количество электричества, а многоэквивалентному іону то-же количество, помноженное на валентность іона. Такое количество электричества, соотвѣтствующее одному одноэквивалентному іону, Гельмгольцъ называетъ *электрическимъ зарядомъ*.

Величину этого заряда можно вычислить, если знать количество электричества, соотвѣтствующее граммъ-эквиваленту іона и абсолютное число іоновъ, находящееся въ этомъ граммъ-эквивалентѣ. По закону Фарадея при  $x = N$  и  $c = F$ , т. е. при вѣсовомъ количествѣ вещества, равномъ эквиваленту, количество электричества равно Фарадеевской константѣ, т. е. 96540 кулонамъ. Согласно новѣйшимъ вычисленіемъ Планка въ граммъ-атомѣ находится  $0,617 \cdot 10^{24}$  атомовъ. Очевидно, что отдѣльный зарядъ іона равенъ:

$$\frac{96540}{0,617 \cdot 10^{24}} = 1,6 \cdot 10^{-19}$$

Это количество электричества, въ отдѣльномъ отъ матеріи состояніи, получило названіе *электронъ* и для отрицательнаго электрона предложено обозначеніе  $\ominus$ . Существованіе свободныхъ положительныхъ электроновъ подвержено еще крайнему сомнѣнію. Свободные отрицательные электроны наблюдаются при электрическихъ разрядахъ (катодные лучи и т. п.). Движеніемъ свободныхъ отрицательныхъ электроновъ объясняется электропроводность металловъ.

§ 8. **Электролитическая диссоціація (іонизація).** Въ растворахъ проводящихъ гальванической токъ, свободныхъ электроновъ

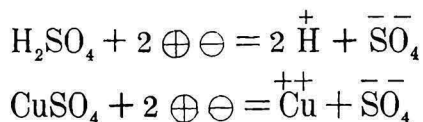
<sup>1)</sup> Ibid. стр. 271.

очевидно не имѣется, иначе законъ Фарадея не имѣлъ бы мѣста. Современныя теоріи (см. соотв. главу) признають въ растворахъ существованіе только свободныхъ іоновъ. Каждый іонъ представляетъ соединеніе части матеріи молекулы съ одними или нѣсколькими электронами. Если признать, что въ веществѣ имѣется неисчерпаемый запасъ нейтральныхъ электроновъ, т. е. соединеній положительнаго и отрицательнаго электроновъ, по обозначенію  $\oplus\ominus$ , тогда процессъ образованія іоновъ, т. е. процессъ іонизаціи или электролитической диссоціаціи, хотя бы на примѣрѣ хлористаго калия, изобразится слѣдующимъ образомъ:



Гдѣ  $\overset{+}{\text{K}}$  и  $\overset{-}{\text{Cl}}$  будутъ уже свободными іонами хлористаго калия.

Или при многоэквивалентныхъ іонахъ.



Общее правило для іонизаціи таково, что *водородъ кислотъ и металлы солей и щелочей отдѣляются въ видѣ катиона, а остальная часть молекулы образуетъ аніонъ, исключеніе представляютъ комплексные катионы, на примѣрѣ въ соляхъ амонія и другихъ аминныхъ основаній:*

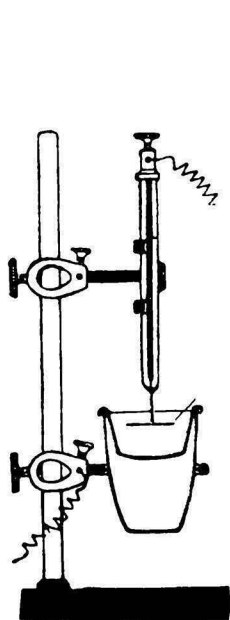


§ 9. Энергія, соотвѣтствующая F вольтъ-кулонамъ (джоулямъ). При электрохимическихъ вычисленіяхъ постоянно встрѣчается запасъ энергіи, соотвѣтствующій паденію потенціала въ одинъ вольтъ, при прохожденіи количества электричества, соотвѣтствующаго Фарадеевской константѣ, т. е. 96540 кулоновъ. Очевидно, что это будетъ величина, соотвѣтствующая 96540 вольтъ-кулонамъ, джоулямъ, или  $96540 \times 0,2387 = 23046$  калоріямъ.

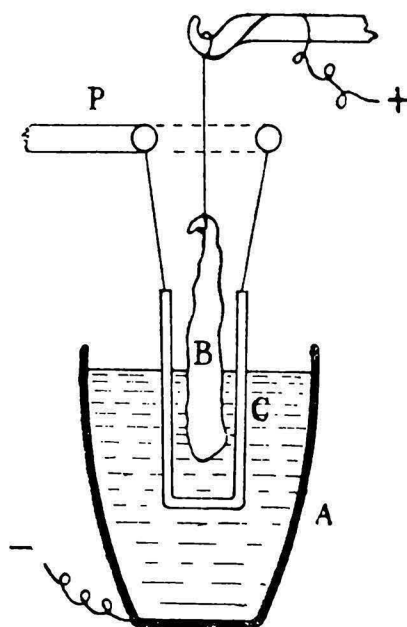
§ 10. **Кулонометрія (Вольтаметрія)**. Кулонометрія состоитъ въ искусствѣ опредѣлять опытно величину кулонъ-эквивалента, или, пользуясь закономъ Фарадея, и зная кулонъ-эквивалентъ электролизуемаго вещества, по привѣсу въ кулонометрѣ (вольтаметрѣ) опредѣлять число прошедшихъ черезъ него кулоновъ, а слѣдовательно, зная время, опредѣлять среднюю силу тока въ амперахъ.

Наилучше изученнымъ кулонометромъ въ настоящее время должно считать т. н. *вѣсовой, серебряный вольтаметръ*, т. е. приборъ, о которомъ упоминается въ главѣ II (§ 21 и слѣд.). Къ вышесказанному прибавимъ, что при слабыхъ токахъ металлическое серебро выдѣляется въ видѣ легко отдѣляющихся кристалловъ, поэтому въ такихъ случаяхъ при промываніи катода должно слѣдить за тѣмъ, чтобы эти кристаллы не ушли отъ взвѣшиванія.

Общій видъ расположенія вѣсового серебрянаго вольтаметра данъ на фиг. 6 а и фиг. 6 б.



Фиг. 6а.



Фиг. 6б.

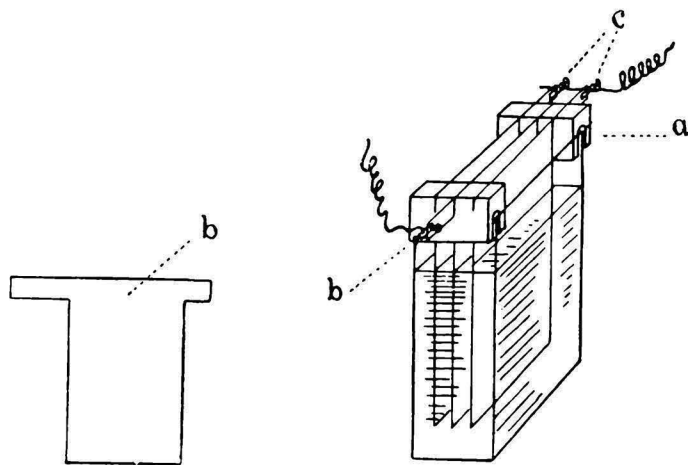
Серебряный вѣсовой вольтаметръ считается пока единственнымъ прецизионнымъ <sup>1)</sup> кулонометромъ. Въ послѣднее

<sup>1)</sup> Служащимъ для точныхъ измѣреній.

время дѣлаются попытки довести ртутный вольтметръ до степени точности серебрянаго. Hatfield, пользуясь выдѣленіемъ ртути при электролизѣ изъ растворовъ іодной ртути въ іодистомъ калии, достигаетъ значительной точности результатовъ<sup>1)</sup>.

Для техническихъ цѣлей серебрянный вольтметръ, требующій дорогихъ сосудовъ (платина) и тщательной работы, не представляетъ вполне удобнаго прибора и его замѣняютъ мѣднымъ кулонометромъ. Только изъ опредѣленныхъ растворовъ мѣдь садится на катодъ сплошнымъ слоемъ, не отпадающемъ при промываніи. Лучшимъ составомъ раствора въ настоящее время должно считать т. н. смѣсь Эттеля: 15 gr. мѣднаго купороса, 5 gr. сѣрной кислоты, 5 gr. спирта и 100 gr. воды.

Простѣйшій мѣдный кулонометръ построенъ профессоромъ Лоренцомъ. Сосудомъ для Эттелевской смѣси служитъ аккумуляторный стеклянный сосудъ около 15 сант. высоты, 10 сант. длины и 6 сант. ширины (см. фиг. 7). Электроды, тонкіе мѣдные листы (*b* и *c* фиг. 7) укрѣпляются на дере-



Фиг. 7.

вянныхъ брускахъ *a*. Средній *b* служитъ катодомъ, а крайніе *c* анодомъ. Послѣ осажденія мѣди на катодѣ, предварительно хорошо вычищенномъ и взвѣшенномъ, его быстро об-

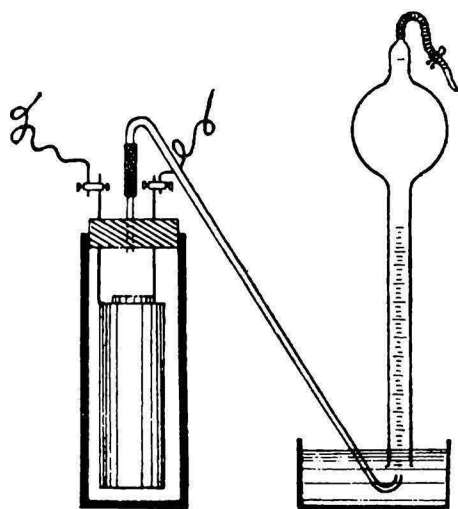
<sup>1)</sup> Сообщено на засѣданіи Германскаго Бунзенскаго Общества, въ Гиссенѣ, 7-го мая нов. ст. (1910).

мываютъ водой, затѣмъ спиртомъ. Спиртъ, покрывающій электродъ послѣ промыванія, зажигаютъ, при этомъ быстро двигаютъ электродъ. Затѣмъ его помѣщаютъ для охлажденія въ эксикаторъ и по возможности скоро взвѣшиваютъ.

Предложены также цинковые, свинцовые и др. кулонометры, въ которыхъ по вѣсу выдѣлившася цинка или свинца опредѣляютъ число кулоновъ; однако широкаго примѣненія эти послѣдніе не получили.

Для скорыхъ отсчетовъ очень удобны газовые кулонометры, при работѣ съ которыми избѣгается процессъ взвѣшивания.

Помимо Фарадеевскаго вольтметра (см. § 3) съ сѣрной кислотой, очень удобенъ щелочный вольтметръ Эттеля. Щелочный вольтметръ представляетъ даже нѣкоторыя преимущества по сравненію съ кислотнымъ. Уже Фарадей замѣтилъ, что при значительной плотности тока на анодѣ, образуется меньше гремучей смѣси, чѣмъ требуется теоріей, и указалъ, что при этомъ не хватаетъ кислорода. Впослѣдствіи причина такого отклоненія была найдена въ образованіи надсѣрной кислоты. Этотъ недостатокъ кислотнаго вольтметра устраняется примѣненіемъ щелочнаго раствора, т. е. въ щелочномъ вольтметрѣ. Щелочный вольтметръ и въ томъ отношеніи удобенъ, что въ немъ дорогая платина замѣняется дешевымъ никкелемъ. Послѣдній въ 15<sup>0</sup>/<sub>100</sub> растворѣ ѣдкихъ щелочей становится пассивнымъ, т. е. не окисляется выдѣляющимся на



Фиг. 8.

анодѣ кислородомъ. Щелочный вольтметръ Эттеля состоитъ изъ стекляннаго цилиндра около 14 сант. внутренняго поперечника (см. фиг. 8). Цилиндръ закрывается каучуковой пробкой, въ которую герметически вдѣланы проводники, идущіе къ двумъ концентрически расположеннымъ никкелевымъ элект-

тромамъ. Сквозь ту же пробку проходитъ отводная трубка къ измѣрительной бюреткѣ. Электролитомъ служитъ 15% растворъ ѣдкаго кали.

Другого типа вольтметры построены на томъ принципѣ, что подь вліяніемъ тока происходитъ раствореніе электродовъ или на томъ, что у электрода подь вліяніемъ тока совершаются опредѣленныя химическія реакціи, напр.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  восстанавливается до  $\text{FeCl}_2$  и т. п. Подобные процессы, если они протекають регулярно, т. е. независимо отъ концентраціи электролита, могутъ служить для построения кулонометровъ.

Какъ примѣръ второго типа кулонометровъ, можно привести серебрянный титрованный вольтметръ <sup>1)</sup> (фиг. 9). Онъ состоитъ изъ широкой, суживающейся къ низу трубки, верхній просвѣтъ которой около 3,5 см., нижній — около 1 см.; длина сосуда, въ зависимости отъ предполагаемой продолжительности опытовъ, можетъ колебаться отъ 18 см. (для непродолжительныхъ измѣреній) до 22 и болѣе см. (для болѣе продолжительныхъ измѣреній силы тока). На нижнее отверстие стеклянной трубки вольтметра надѣвается кусокъ каучуковой трубки, внутрь послѣдней вставляется электродъ съ стекляннымъ шарикомъ, служащимъ запоромъ на подобіе запора англійскаго типа въ бюреткахъ. Стеклянный шарикъ напаянъ на платиновую проволоку, которая съ одной стороны припаяна къ серебрянной проволокѣ — аноду, съ другой стороны проходитъ внизъ сквозь небольшой стеклянный наконечникъ, вставленный снизу въ каучуковую



Фиг. 9.

<sup>1)</sup> См. Kistiakowsky. Über das Silbertitrationsvoltmeter. Z. für Elektr. XII, 713 (1906).

Т а б л и ц а III.

## Электрoхимическіе эквиваленты: кулонъ-эквиваленты и амперъ-часы эквиваленты.

Простые іоны.

Формула.	Названіе.	Валентность.	Атомный вѣсъ.	Эквивалентъ $H$ .	$H$ кулонъ-эквивалентъ въ мг.	Амперъ-часъ эквивалента въ г.
Al	Алюминій . . .	3	27,10	9,033	0,09356	0,3368
Ba	Барій . . . . .	2	137,4	68,7	0,7116	2,562
Br	Бромъ . . . . .	1	79,92	79,92	0,8277	2,980
Bi	Висмутъ . . . . .	3	208,0	69,33	0,7181	2,585
H	Водородъ . . . . .	1	1,008	1,008	0,01044	0,03758
Fe	Жельзо . . . . .	2	55,85	27,98	0,2893	1,042
		3	—	18,62	0,1929	0,696
Au	Золото . . . . .	3	197,2	65,73	0,6809	2,451
Ir	Иридій . . . . .	4	193,1	48,28	0,5000	1,800
J	Іодъ . . . . .	1	126,9	126,9	1,314	4,730
Cd	Кадмій . . . . .	2	112,4	56,2	0,5821	2,096
K	Калій . . . . .	1	39,1	39,1	0,4050	1,458
Ca	Кальцій . . . . .	2	40,09	20,05	0,2076	0,7474
O	Кислородъ . . . . .	2	16,00	8,000	0,08287	0,2983
Co	Кобальтъ . . . . .	2	58,97	29,49	0,3054	1,100
Li	Литій . . . . .	1	7,00	7,00	0,0725	0,2610
Mg	Магній . . . . .	2	24,32	12,16	0,1260	0,4536
Mn	Марганецъ . . . . .	2	54,93	27,47	0,2846	1,025
As	Мышьякъ . . . . .	3	74,96	24,99	0,2588	0,932
Cu	Мѣдь . . . . .	1	63,57	63,57	0,6585	2,371
		2	—	31,79	0,3293	1,185
Na	Натрій . . . . .	1	23,00	11,50	0,2383	0,858
Ni	Никкель . . . . .	2	58,68	29,34	0,3039	1,094
Sn	Олово . . . . .	2	119	59,5	0,6163	2,218
		4	—	29,75	0,3082	1,109
Pd	Паладій . . . . .	4	106,7	26,68	0,2763	0,9947
Pt	Платина . . . . .	4	195,0	48,75	0,5050	1 818
Hg	Ртуть . . . . .	1	200,0	200,0	2,072	7,458
		2	—	100,0	1,036	3,729
Rb	Рубидій . . . . .	1	85,45	85,45	0,885	3,186
Pb	Свинець . . . . .	2	207,1	103,6	1,073	3,862
Se	Селень . . . . .	2	79,2	39,6	0,4102	1,477
Ag	Серебро . . . . .	1	107,9	107,9	1,118	4,025
Sb	Стронцій . . . . .	2	87,62	43,81	0,4538	1,633
Sr	Сурьма . . . . .	3	120,2	40,07	0,4151	1,494
S	Сѣра . . . . .	2	32,07	16,04	0,1661	0,598
Te	Теллуръ . . . . .	2	127,5	63,75	0,6603	2,377
F	Фторъ . . . . .	1	19,0	19,0	0,1968	0,7085
Cl	Хлоръ . . . . .	1	35,46	35,46	0,3672	1,322
Cr	Хромъ . . . . .	3	52,0	17,33	0,1795	0,6462
Cs	Цезій . . . . .	1	132,8	132,8	1,376	4,954
Zn	Цинкъ . . . . .	2	65,37	32,69	0,3386	1,219

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## Сложные іоны и химическія соединенія.

Формула.	Названіе.	Валентность.	Атомный вѣсъ.	Эквивалентъ Н.	$\frac{H}{F}$ кулонъ-эквивалентъ въ мгт.	Амперъ-часъ эквивалента въ грт.
Mn въ MnO <sub>2</sub>	Марганецъ въ перек. марг. .	4	54,93	13,73	0,1423	0,5123
Pb въ PbO <sub>2</sub>	Свинецъ въ перекиси свин..	4	207,1	51,78	0,5864	1,931
SO <sub>4</sub>	Остатокъ сѣрной кислоты .	2	96,07	48,04	0,4976	1,791
C въ CO <sub>2</sub>	Углеродъ въ углекислотѣ .	4	12,00	3,000	0,03107	0,1119

трубку. Вольтметръ наполняется 10% растворомъ азотнокислаго калия. Верхній просвѣтъ вольтметра закрывается каучуковымъ кольцомъ, въ которое вставленъ небольшой пористый сосудъ изъ слабо обожженной глины (Берлинской имперской мануфактуры). Въ пористый сосудъ наливается 7% растворъ азотномѣдной соли, къ которому прибавлено 0,2 по объему азотнокалиевой соли прежней концентрации (смѣсь должна обладать приблизительно удѣльнымъ вѣсомъ 10% раствора азотнокалиевой соли). Въ пористый сосудъ вставляется катодъ изъ мѣдной сѣтки въ видѣ цилиндра.

Послѣ прохожденія тока, растворъ изъ вольтметра собирается; онъ вытекаетъ при простомъ ассиметричномъ нажатіи на каучуковую трубку въ мѣстѣ нахожденія стекляннаго шарика. Вытекшая жидкость титруется 0,02 растворомъ роданистаго калия.

Дѣлались также попытки использовать принципъ вольтметрии для построенія счетчиковъ количества электричества, т. е. приборовъ автоматически функционирующихъ и позволяющихъ время отъ времени дѣлать отсчетъ, по которому можно судить о всемъ количествѣ электричества, прошедшемъ черезъ приборъ за соотвѣтствующій промежутокъ времени.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Однако ни одинъ изъ такихъ счетчиковъ не оказался настолько удовлетворительнымъ, чтобы найти себѣ практическое примѣненіе <sup>1)</sup>).

## Глава IV.

### Переносъ іоновъ.

§ 1. **Механизмъ электролиза.** При разложеніи электролита гальваническимъ токомъ наблюдается не только выдѣленіе іоновъ у электродовъ, но и непрерывное ихъ возобновленіе у тѣхъ же электродовъ. Это появленіе новыхъ іоновъ на мѣсто выдѣлившихся проще всего объяснить тѣмъ предположеніемъ, что они приносятся токомъ къ электродамъ. Если только іоны перемѣщаются при электролизѣ, тогда они должны двигаться внутри электролита согласно линіямъ гальваническаго тока, иначе происходили бы взаимныя столкновенія и накопленія іоновъ въ нѣкоторыхъ мѣстахъ электролита. Уже Фарадей ясно представлялъ себѣ этотъ механизмъ электролиза, такъ какъ введенный имъ терминъ іонъ (см. гл. III) обозначаетъ—перемѣщающійся. Сравнивая потокъ положительнаго электричества съ низвергающимся съ высоты водопадомъ, Фарадей назвалъ переносимые имъ іоны—*катіонами* (перемѣщающійся къ низу), а противоположные—*аніонами* (перемѣщающійся къ верху).

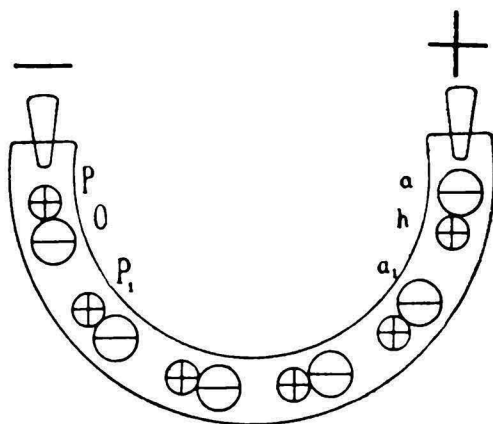
Какъ показываютъ простѣйшія наблюденія, эти перемѣщенія іоновъ во время электролиза совершаются такъ, что не нарушаютъ концентраціи однородныхъ среднихъ слоевъ (не прилегающихъ къ электродамъ). Всѣ измѣненія концентраціи начинаются у самихъ электродовъ и по мѣрѣ электролиза отъ нихъ распространяются въ глубь электролита.

§ 2. **Теорія Гротгуса.** Первая попытка объяснить своеобраз-

<sup>1)</sup> См. Ahrens Handbuch der Elektrochemie, стр. 154 и слѣд., изд. 1903 г.

ные факты, наблюдаемые при электролизѣ, принадлежитъ нашему соотечественнику Гротгусу (1805 г.) <sup>1)</sup>. Прежде всего должно было объяснить, помимо фактовъ, приведенныхъ въ § 1, почему при электролизѣ водныхъ растворовъ водородъ выдѣляется у одного электрода, а кислородъ у другого, фактъ, казавшійся крайне непонятнымъ для первыхъ наблюдателей разложенія воды гальваническимъ токомъ. Для его объясненія Гротгусъ предположилъ, что молекулы электролита подъ вліяніемъ положительнаго и отрицательнаго полюсовъ (анода и катода) располагаются такъ, что электроположительныя половины молекулъ направлены къ отрицательному полюсу, а электроотрицательныя части къ положительному (фиг. 10).

„Отсюда слѣдуетъ“, приводимъ подлинныя слова Гротгуса: „что въ тотъ моментъ, когда, обозначенная *ah* молекула воды отдаетъ проволокаѣ свое (стеклянное) электричество, водородъ *h* этой молекулы будетъ сейчасъ же окисленъ приходомъ другого атома кислорода *a*<sub>1</sub> и т. д. Подобное происходить и въ противоположномъ концѣ съ молекулой воды *PQ*, которая послѣ отдачи своего электричества смолянному (отрицательному) электричеству проволоки сейчасъ же будетъ гидрогенизирована приходомъ атома <sup>2)</sup> водорода *P*<sub>1</sub>“... и дальше: „ясно, что за время этого про-



Фиг. 10.

исходить и въ противоположномъ концѣ съ молекулой воды *PQ*, которая послѣ отдачи своего электричества смолянному (отрицательному) электричеству проволоки сейчасъ же будетъ гидрогенизирована приходомъ атома <sup>2)</sup> водорода *P*<sub>1</sub>“... и дальше: „ясно, что за время этого про-

<sup>1)</sup> Гротгусъ родомъ изъ Курляндіи, родился же въ Лейпцигѣ въ 1775 году и при крещеніи былъ зачисленъ въ число студентовъ Лейпцигскаго Университета. См. *Elektrochemie Ostwald'a*, стр. 307 (1896).

<sup>2)</sup> Согласно тогдашнимъ представленіямъ вода состояла только изъ двухъ атомовъ: одного водорода и одного кислорода.

цесса будутъ разлагаться только молекулы воды, находящіяся у концовъ проводниковъ, а всѣ промежуточные будутъ только обмѣнивать свои составныя части, не мѣняя своей природы“.

§ 3. **Ислѣдованія Гитторфа.** Почти пятьдесятъ лѣтъ проходитъ прежде, чѣмъ качественныя представленія Гротгуса доразвились до количественныхъ строго дефинированныхъ понятій. Послѣ знакомства съ гипотезой Гротгуса было очевидно, что при электролизѣ іоны перемѣщаются, но никому не приходило въ голову о возможности разнообразныхъ скоростей для перемѣщенія аніона и катиона одной и той же соли. Предполагали, что іоны двигаются съ одинаковыми скоростями и связывали это съ одинаковыми количествами выдѣляющихся у электродовъ іоновъ, или что одинъ іонъ двигается отъ электрода, а другой остается у него; тогда казалось тоже яснымъ, что выдѣляются оба іона, остающійся потому что онъ освобождается, благодаря уходу противоположнаго іона, уходящій естественно выдѣляется, приходя къ противоположному электроду. Намъ теперь очевидно, что разъ возможно одно и то же явленіе объяснить двумя крайними случаями, т. е. одинаковой скоростью движенія іоновъ и безконечно малой скоростью движенія перваго при конечной скорости втораго, то же явленіе (математически неизбежно) можетъ получить объясненіе и всѣми промежуточными скоростями движенія іоновъ, т. е. предположеніемъ, что оба іона при одномъ и томъ же процессѣ электролиза двигаются съ различными скоростями (промежуточными между безконечно малой скоростью и любой конечной). Понять явленіе движенія іоновъ съ различными скоростями возможно, если ясно себѣ представить, что выдѣленіе іоновъ у электродовъ есть результатъ суммарнаго процесса, скажемъ у анода: скорости ухажденія катиона (освобождается аніонъ) и скорости прихода аніона къ электроду. Очевидно, что постоянство суммы, т. е. числа граммъ-эквивалентовъ выдѣляющихся у каждаго изъ двухъ электродовъ, допускаетъ любыя отношенія между суммируемыми величинами.

Первый, кто поставилъ на научную почву вопросъ о пере-

УДНБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

ность іоновъ былъ проф. Гитторфъ <sup>1)</sup>. Онъ не только указалъ на возможность различной скорости движенія катиона и аниона при электролизѣ, не только нашелъ методъ опредѣлять соотношеніе этихъ скоростей, но и обширнымъ рядомъ весьма утомительныхъ изслѣдованій, опубликованныхъ съ 1853 по 1859 годъ, опредѣлилъ эти относительныя скорости іоновъ почти для всѣхъ растворовъ обычныхъ солей, кислотъ и оснований. Какъ упомянуто выше работы Гитторфа долго не были поняты и это обстоятельство придаетъ Гитторфу, какъ ученому, высокое значеніе, ибо онъ на много лѣтъ опередилъ своихъ даже знаменитыхъ современниковъ <sup>2)</sup>.

Гитторфу первому принадлежитъ ясное представленіе о процессѣ движенія іоновъ, не какъ о „проскокѣ“ іоновъ отъ одного электрода къ другому, а какъ о движеніи типа молекулярныхъ движеній, представляемыхъ нами какъ движеніе системы безчисленнаго множества точекъ, сохраняющихъ въ среднемъ свое относительное положеніе. Исходя изъ такого положенія,

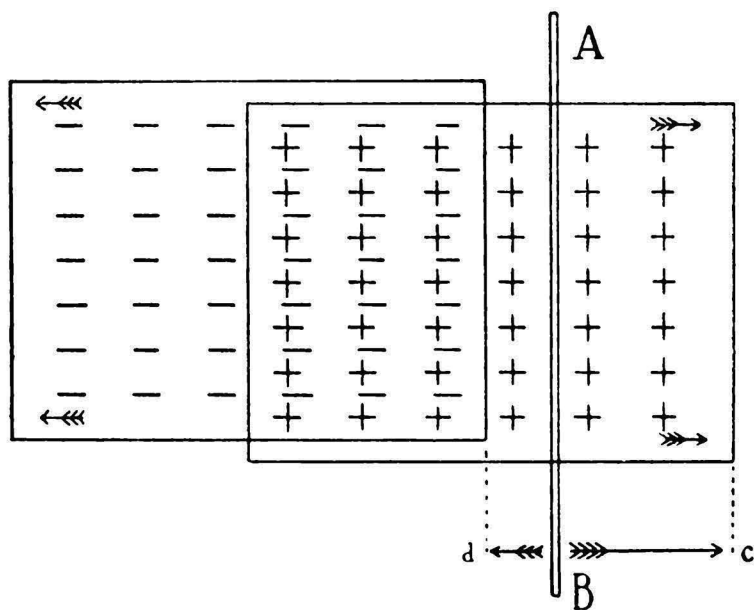
---

<sup>1)</sup> W. Hittfort род. въ 1824 году; всю жизнь работалъ какъ преподаватель духовной академіи въ Мюнстерѣ.—Въ настоящее время духовная академія переименована въ университетъ.—Работы Гитторфа долгое время оставались непризнанными, но съ развитіемъ новой электрохиміи имя Гитторфа стало рядомъ съ первоклассными учеными, даже Парижская Академія Наукъ избрала его въ число иностранныхъ своихъ сочленовъ.

<sup>2)</sup> Работы Гитторфа 1853—1859 г. вновь изданы подъ № 21 и № 23 въ Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften. Отношеніе современниковъ къ Гитторфу характеризуется слѣдующими словами самого Гитторфа: «Я взялъ на себя смѣлость въ моихъ электролитическихъ изслѣдованіяхъ критиковать и отчасти опровергать теоріи изслѣдователей, высокія заслуги которыхъ я признаю не менѣе ихъ горячихъ приверженцевъ. Я никогда бы себѣ не позволилъ этой оппозиціи и мои личныя воззрѣнія подчинилъ бы имъ, если бы не голые факты... Сомнѣніе въ вѣрности этихъ фактовъ (открытый Гитторфомъ переносъ іоновъ) я пытаюсь устранить тѣмъ соображеніемъ, что даже малоопытный изслѣдователь могъ бы скоро и легко открыть невѣрность ихъ, и тѣмъ, что это открытіе повредило бы только мнѣ, а не наукѣ. Иначе обстоитъ дѣло съ теоріями вашихъ авторитетовъ. Какъ онѣ благодѣтельны, когда основательны, такъ точно если не вѣрны, онѣ вѣка разрушительно задерживаютъ прогрессъ знанія».

Гитторфъ прежде всего объяснилъ фактъ отсутствія малѣйшихъ измѣненій концентраціи среднихъ слоевъ (не прикасающихся къ электроду) электролита при электролизѣ постояннымъ и стационарнымъ движеніемъ положительныхъ іоновъ въ одну сторону, а отрицательныхъ въ другую. Эта, теперь легко понимаемая, возможность существованія кажущейся полной неизмѣнности состоянія среднихъ слоевъ электролита, при дѣйствительномъ процессѣ движенія іоновъ съ различной скоростью въ тѣхъ же слояхъ, являлась однимъ изъ камней преткновения для пониманія и, слѣд., принятія теоріи Гитторфа. Современники Гитторфа допускали только, что при одинаковой скорости катионовъ и анионовъ концентрація среднихъ слоевъ остается неизмѣнной.

Весьма простымъ демонстраціоннымъ приборомъ, состоящимъ изъ прозрачной (стеклянной) и непрозрачной досокъ (см. фиг. 11), на которыхъ расположены различно окрашенные точки (на фиг. 11 знаки + на одной, и знаки — на



Фиг. 11.

другой), можно подтвердить положеніе Гитторфа. Очевидно, что число пар (+ и —) точекъ, приходящихся на единицу, налегающихъ другъ на друга поверхностей, не зависитъ отъ скорости, съ которой будутъ перемѣщаться обѣ поверхности.

и будетъ оставаться постояннымъ до тѣхъ поръ, пока система точекъ одной доски налегаетъ на систему точекъ другой доски. Линія  $AB$  представляетъ положеніе краевъ досокъ, когда онѣ налегали полностью одна на другую, т. е. начало, отъ котораго доски двигались въ притивуположныя стороны. Несмотря на то, что доска съ знаками  $+$  прошла путь большій, чѣмъ доска съ знаками  $-$ , ибо  $Vc > Vd$ , число паръ точекъ (знаковъ  $+$  и  $-$ ), приходящихся на единицу общей (въ мѣстѣ налеганія) поверхности осталось то же. Допустимъ теперь, что двигающіеся въ притивуположныя стороны знаки  $+$  и  $-$  суть катионы и анионы, тогда станетъ понятнымъ, что, несмотря на ихъ неодинаковыя скорости, концентрація молекулъ (пары  $+$  и  $-$ ) въ среднемъ слоѣ осталась первоначальная.

4 §. **Числа переноса по Гитторфу.** Представимъ себѣ, что при электролизѣ опредѣленнаго электролита средняя скорость

движенія его катионовъ равна  $u^+$  сантиметровъ въ секунду и

анионовъ  $u^-$ . Гитторфъ назвалъ числомъ переноса катиона или аниона ту долю, которая приходится на скорость каждаго изъ нихъ, если сумму скоростей катиона и аниона одной и той же молекулы приравнять единицѣ. Если черезъ  $n$  обозначимъ число переноса для катиона, тогда очевидно,

что  $n = \frac{u^+}{u^+ + u^-}$ ; а тѣмъ самымъ число переноса для аниона

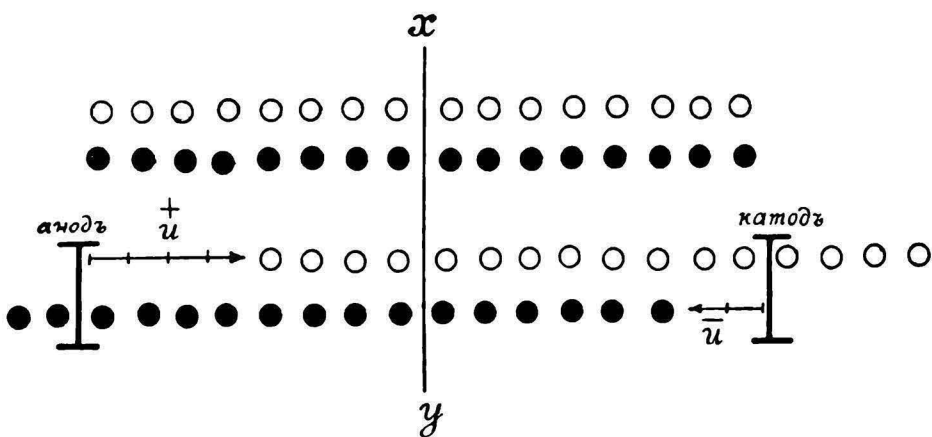
$1 - n = \frac{u^-}{u^+ + u^-}$ . Для простоты дальнѣйшаго вывода остановимся

пока на веществѣ, іоны котораго при электролизѣ нацѣло выдѣляются у электродовъ, на примѣръ—іодистоводородной кислотѣ. Очевидно, что такъ какъ средніе, не прилегающіе къ электродамъ, слои электролита остаются неизмѣненными при электролизѣ, то весь разложенный токомъ іодистый водородъ будетъ взятъ только у обоихъ электродовъ. Опытъ показываетъ, что іодистоводородная кислота при электролизѣ будетъ не въ

одинаковыхъ количествахъ исчезать изъ раствора у электродовъ. Приблизительно въ 4 раза больше будетъ исчезать ее у анода, чѣмъ у катода. Гитторфъ показалъ, что изъ этого неравно-мѣрнаго распредѣленія у электродовъ количества, разложен-наго токами электролита, можно вывести относительную скорость движенія іоновъ, и слѣдовательно опредѣлить числа переносовъ.

Докажемъ, что въ случаѣ выдѣленія нацѣло изъ раствора продуктовъ электролита, уменьшеніе общаго количества электризуемаго вещества (въ нашемъ примѣрѣ  $\text{HJ}$ ) у анода происходитъ только за счетъ ухожденія катиона (напр.  $\text{H}^+$ ), а уменьшеніе — у катода происходитъ благодаря ухожденію аніона. Очевидно, что приносимые токомъ іоны мѣняютъ концентраціи не могутъ, т. к. они нацѣло выдѣляются. Съ другой стороны ясно, что, уходя отъ электрода, іонъ оставляетъ у электрода противоположный іонъ, который сейчасъ же выдѣляется изъ раствора, и слѣдовательно, только ухожденіе іона вызываетъ разложеніе электролизуемаго вещества у электрода.

Гитторфъ демонстрировалъ это положеніе на рисункѣ изображенномъ на фиг. 12.



Фиг. 12.

На фиг. 12 верхній двойной рядъ изображаетъ аніоны и катионы — бѣлые и черные кружки, какъ они расположены до электролиза. Нижній двойной рядъ изображаетъ тотъ же

растворъ послѣ разложенія шести молекулъ. Прежде всего ясно, что въ среднемъ слоѣ у линіи  $xu$  никакихъ измѣненій въ концентраціи не происходило; дальше видно, что изъ этихъ шести молекулъ со стороны анода разложено четыре, а со стороны катода двѣ и это потому, что  $u^+$  въ два раза скорѣе переносились токомъ, чѣмъ  $u^-$ .

Чтобы вывести послѣднее положеніе въ общемъ видѣ, предположимъ, что черезъ электролитъ прошло  $b \cdot F$  кулоновъ электричества, очевидно тогда будетъ разложено токомъ  $b$  граммъ эквивалентовъ вещества. Изъ этого количества  $K$  граммъ эквивалентовъ исчезнетъ у анода, благодаря уходу катіона и  $b - K$  исчезнетъ у катода, благодаря уходу аніона. Изъ предыдущаго извѣстно, что скорость ухода отъ электродовъ пропорціональна величинамъ  $K$  и  $K - b$ , слѣдовательно

$$\frac{u^+}{u^-} = \frac{K}{b - K}$$

отсюда вытекаетъ, что

$$n = \frac{u^+}{u^+ + u^-} = \frac{K}{b} ; 1 - n = \frac{u^-}{u^+ + u^-} = \frac{b - K}{b}$$

Слѣдовательно для нахождения  $n$  и  $1 - n$ , т. е. числа переноса іоновъ, прежде всего должно опредѣлить величину  $b$  для каждаго отдѣльнаго случая электролиза. Согласно вышесказанному, какъ число граммъ эквивалентовъ,

$$b = \frac{x}{H_1}$$

гдѣ  $x$  вѣсовое количество вещества, разложенное токомъ въ любомъ изъ кулометровъ, включенныхъ въ цѣпь при данномъ электролизѣ. Величину  $K$  должно опредѣлить тѣмъ, что, зная какое количество вещества заключалось до электролиза въ опредѣленномъ объемѣ раствора у анода, вычестъ

УДУНТ  
(ИПБТ)

то количество вещества, которое осталось послѣ электролиза, и полученную величину скажемъ  $y$  раздѣлить на  $H$ , т. е. на его эквивалентный вѣсъ, чтобы получить  $K$  въ граммъ эквивалентахъ, т. е.

$$K = \frac{y}{H}$$

Далѣе, если результаты анализа у катода дадутъ, что тамъ разложилось вещества  $y_1$  граммъ, слѣдуетъ, что

$$b - K = \frac{y_1}{H}$$

Подставляя въ уравненія для  $n$  и  $1 - n$  величины изъ послѣднихъ уравненій, получаемъ

$$n = \frac{y \cdot H_1}{H \cdot x}$$

и независимо

$$1 - n = \frac{y_1 \cdot H_1}{H \cdot x}$$

Если  $b$  опредѣлялось при помощи того же вещества, какъ и  $K$  и  $K - b$ , тогда  $H_1 = H$

$$n = \frac{y}{x} \text{ и } 1 - n = \frac{y_1}{x}$$

т. е. въ послѣднемъ случаѣ достаточно вѣсовое количество вещества, разложенное у анода, раздѣлить на общее количество вещества, разложенное токомъ, чтобы получить число переноса для катиона, соотвѣтственно поступая съ вѣсовымъ количествомъ вещества исчезнувшимъ у катода, получимъ число переноса для аниона.

Обозначимъ общее количество вещества, разложенное токомъ въ нашемъ приборѣ черезъ  $x_1$  (его эквивалентъ данъ выше  $H$ ), тогда изъ двухъ паръ послѣднихъ уравненій слѣдуетъ

$$x_1 H_1 = x H = (y + y_1) H_1$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

и въ частномъ случаѣ

$$x_1 = x = y + y_1$$

послѣднія два уравненія служатъ для провѣрки вѣрности полученныхъ результатовъ (произведенныхъ анализовъ и т. п.).

Въ обычныхъ условіяхъ электролиза трудно подобрать случаи, чтобы аніонъ и катионъ выдѣлялись нацѣло изъ раствора. При электролизѣ солей тяжелыхъ металловъ съ анодомъ, металломъ тождественнымъ по составу съ катиономъ соли, аніонъ не выдѣляется изъ раствора, наоборотъ, нацѣло реагируетъ съ металломъ анода и образуетъ, согласно закону Фарадея, эквивалентное току количество соли; послѣдняя, растворяясь, переходитъ въ электролитъ. На катодѣ происходитъ процессъ выдѣленія металла, т. е. катиона нацѣло и для него сохраняется уравненіе  $1 - n = \frac{y_1 H_1}{Hx}$ . Для анода, при полномъ раствореніи образовавшейся соли, не только не будетъ наблюдаться уменьшенія концентраціи, но наоборотъ, благодаря тому, что вновь образуется  $x_1$  граммовъ соли (равное разложенному токомъ) она увеличится, ибо  $x_1$  съ избыткомъ покроетъ уменьшеніе количества соли на  $y$  гр. (ухожденіе катиона). Въ общемъ количество соли у анода возрастетъ на  $x_1 - y$ . Изъ предыдущихъ уравненій слѣдуетъ, что  $x_1 - y = y_1$ . Такимъ образомъ при данномъ электролизѣ у анода увеличится количество соли на столько, на сколько уменьшится у катода; произойдетъ какъ бы переносъ соли отъ катода къ аноду безъ измѣненія ея общаго количества въ растворѣ. Этотъ фактъ общеизвѣстенъ, на примѣръ, при электролизѣ мѣднаго купороса между мѣдными электродами, азотнокислаго серебра между серебрянными и т. п.

Анализируя растворъ у анода послѣ электролиза получимъ, что въ немъ прибавилось соли  $y_2$  граммъ; согласно предыдущему

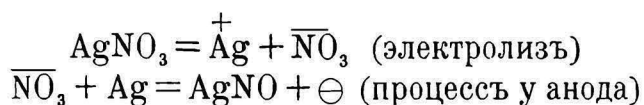
$$1 - n = \frac{y_1 H_1}{Hx} = \frac{y_2 H_1}{Hx}$$

т. е. число переноса для аніона опредѣляется не только по

УДѢЛЪ  
УДУНТ  
(ИПЪТ)

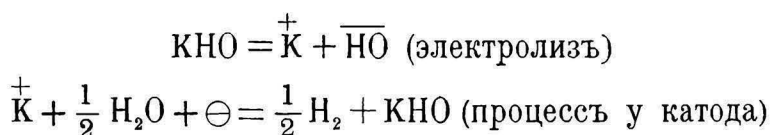
уменьшенію количества соли у катода ( $y_1$ ), но и по увеличенію количества соли, при подобныхъ случаяхъ электролиза, у анода. Разобранный случай электролиза можно характеризовать тѣмъ, что катионъ выдѣляется изъ раствора у катода, а анионъ, принесенный токомъ къ аноду, нацѣло остается въ растворѣ.

Химическими знаками совмѣстно съ знакомъ электрона можно это явленіе выразить на примѣрѣ  $\text{AgNO}_3$



Теперь, переходя къ случаю, когда катионъ остается въ растворѣ, по аналогіи можно сдѣлать тѣ же выводы относительно опредѣленія числа переноса.

Какъ примѣръ, когда катионъ остается въ растворѣ, можно взять электролизъ растворовъ солей и гидратовъ оснований щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ



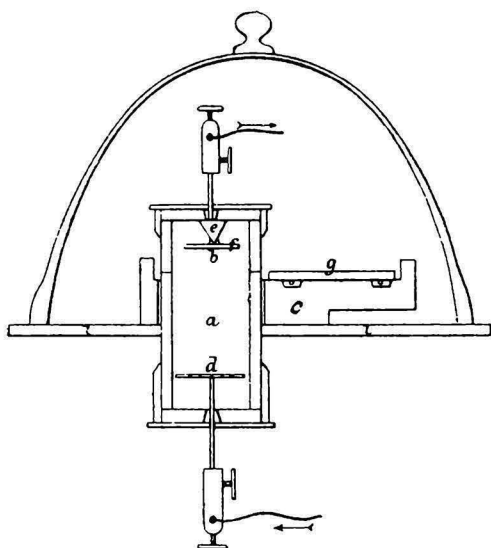
Очевидно іонъ калия, изъ разложеннаго токомъ ѣдкаго кали, весь остается у катода. Слѣдовательно, при электролизѣ ѣдкаго кали получится не уменьшеніе его количества у катода, а наоборотъ увеличеніе.

Примѣняя аналогичное разсужденіе для случая невыдѣляющагося изъ раствора катиона, подобное случаю невыдѣляющагося изъ раствора аниона, можно вывести самое общее правило: *когда іоны нацѣло выдѣляются токомъ изъ раствора, тогда числа переносовъ опредѣляются по уменьшенію ихъ количества у электродовъ, отъ которыхъ они токомъ уносятся; когда іоны не выдѣляются изъ раствора, тогда числа переносовъ опредѣляются по увеличенію ихъ количества у электродовъ, къ которымъ они токомъ приносятся.*

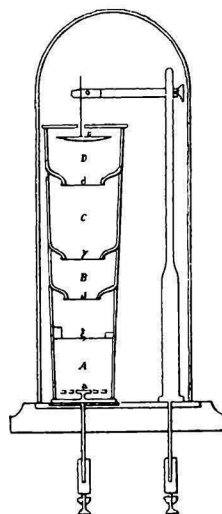
§ 5. Экспериментальное опредѣленіе чиселъ переноса. Методы

УДУНТ  
(ИПБТ)

опредѣленія чиселъ переноса іоновъ были также нацѣло выработаны Гитторфомъ. Задача сводится только къ тому, чтобы собрать весь растворъ, составъ котораго измѣненъ токомъ, какъ у анода, такъ отдѣльно у катода, и показать, что промежуточный слой не измѣнилъ своего состава. Первый приборъ, который примѣнялъ Гитторфъ, раздѣлялъ растворъ только на двѣ части и еще былъ не совершененъ, т. к. не давалъ возможности собирать средній слой, по неизмѣнному составу котораго можно только судить о томъ, что за время опыта не происходило перемѣшиванія слоевъ <sup>1)</sup>. Приведемъ описаніе этого прибора отчасти словами самого Гитторфа <sup>2)</sup> „Стеклянный цилиндръ, наполненный растворомъ электролита, состоитъ изъ двухъ частей, большей *a* (фиг. 13) и меньшей



Фиг. 13.



Фиг. 14.

*b*. Первая вмазана въ сосудъ *c* и содержитъ анодъ *d*. Последній имѣетъ видъ круглой продырявленной пластинки и сдѣланъ изъ того же металла, соль котораго электролизуется.

<sup>1)</sup> Правильнѣе собирать два среднихъ слоя, одинъ прилегающій къ измѣненному анодомъ, другой къ измѣненному катодомъ слоямъ растворовъ; если оба эти слоя по составу окажутся тождественными съ первоначальнымъ растворомъ, тогда очевидно удалось отдѣльно *отобрать оба слоя*, измѣнившіе свой составъ.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. LXXXIX. 187 (1853).

Меньшая часть цилиндра *b* содержитъ катодъ *e*“. Чтобы избѣжать перемѣшиванія жидкости, отпадающими отъ катода дендри-тами мѣди: „катодомъ служитъ металлическій конусъ, при-дѣланный остриемъ къ серединѣ стеклянной круглой пла-стинки *f*“. При посредствѣ стеклянной пластинки *g* цилиндръ *b*, наполненный растворомъ, погружается въ сосудъ *c*, со-держащій тотъ же растворъ, и надвигается съ пластинки *g* на цилиндръ *a*, наполненный тѣмъ же растворомъ. Верхняя часть прибора покрывается колпакомъ для сохраненія по-стоянства температуры и такимъ образомъ получается со-бранный для электролиза приборъ, какъ онъ изображенъ на фигурѣ 13.

Послѣ электролиза верхняя часть цилиндра *b* надвига-лась на пластинку *g* и вмѣстѣ съ послѣдней вынималась изъ раствора. Производились анализы раствора, заключен-наго въ сосудѣ *a* и *b*.

Убѣдившись въ необходимости анализа средняго слоя, Гитторфъ сталъ примѣнять сосуды, состоящiе изъ цѣлаго ряда камеръ А; В; С и D (см. фиг. 14), отдѣленныхъ другъ отъ друга тонкой перепонкой изъ животнаго пузыря. Эти камеры были такъ устроены, что возможно было послѣ элек-тролиза одну отдѣлять отъ другой для производства анализа содержащихся въ нихъ растворовъ. Попрежнему внизу по-мѣщался анодъ (здѣсь образуется болѣе тяжелый слой), а вверху катодъ.

При электролизѣ солей щелочныхъ и щелочно-земель-ныхъ металловъ въ запасную камеру D приливалось точно извѣстное количество кислоты. и катодомъ служила плати-новая пластинка, а анодомъ амальгамированный кадмій. Въ этомъ случаѣ, очевидно, оба іона при электролизѣ остаются въ растворѣ, ибо у катода выдѣляется водородъ, а у анода аніонъ растворяетъ кадмій. Расчеты чиселъ переноса велись, конечно, согласно правилу для случая, когда іоны остаются въ растворѣ.

Для характеристики работъ Гитторфа приведемъ его дан-ныя, относящiяся къ электролизу растворовъ мѣднаго купо-роса съ мѣдными анодами, т. е. случай, соотвѣтствующій

классическому опыту переноса ионовъ (см. табл. IV) и дополнимъ его случаемъ электролиза поваренной соли (таблица V).

Т а б л и ц а IV.  
Числа переноса для  $\text{CuSO}_4$ .

№ опыта.	Удѣльный вѣсъ раствора.	Составъ раствора. Вѣсовое количество воды на одинъ граммъ $\text{CuSO}_4$ .	Число переноса для мѣди (n).
1	1,1521	6,35	0,276
2	1,1036	9,56	0,288
3	1,0553	18,08	0,325
4	1,0254	39,67	0,355
5	1,0135	76,88	0,349
6	1,0071	148,3	0,362
			0,356 въ сред- немъ.

Т а б л и ц а V.  
Числа переноса для  $\text{NaCl}$ .

№ опыта.	Удѣльный вѣсъ раствора.	Составъ раств. Вѣсовое колич. воды на одинъ гр $\text{NaCl}$ .	t° опыта.	Числа переноса.	
				Na (n)	Cl (1-n).
1	1,1716	3,472	13°	0,352	0,648
2	1,1159	5,541	8,6	0,355	0,645
3	—	—	—	0,350	0,650
4	1,0334	20,706	16,2	0,366	0,634
5	1,0068	104,76	17,4	0,372	0,628
6	—	308,78	—	0,378	0,622
7	1,0023	320,33	5,6	0,387	0,613
8	—	—	—	0,378	0,622

Для выясненія чиселъ таблицы V, приведемъ расчетъ одного изъ опытовъ Гитторфа, въ которомъ (№ 7 табл. V) по даннымъ анализа анодного слоя производилось опредѣленіе чиселъ переноса ионовъ для поваренной соли. Первоначальный составъ раствора былъ таковъ, что 117,96 гр. раствора дали

0,9011 gr. AgCl; анодный слой вѣсилъ 209,47 gr. и осажденное изъ него AgCl 1,9718. Если бы растворъ остался безъ измѣненія, тогда 209,47 gr. его содержали бы такое количество хлора, что осадокъ AgCl вѣсилъ бы  $\frac{0,9011 \cdot 209,47}{117,96} = 1,6006$ .

Найдено избыточное AgCl по вѣсу равное  $1,9718 - 1,6006 = 0,3712$ . Послѣднее число соотвѣтствуетъ величинѣ, обозначенной выше черезъ  $y_2$ . За время электролиза въ вѣсовомъ серебрянномъ вольтаметрѣ осѣло 0,4567 gr. серебра, пользуясь вышеприведенной формулой

$$1 - n = \frac{y_2 H_1}{H x}$$

и подставляя вмѣсто  $y_2 = 0,3712$  (привѣсъ AgCl), вмѣсто  $H$  эквивалентъ AgCl = 143,4, вмѣсто  $x$  привѣсъ серебра въ вольтаметрѣ, т. е. 0,4567, и вмѣсто  $H_1$  эквивалентъ серебра, т. е. 107,9, вычисляемъ, что  $1 - n = 0,613$ , какъ и указано въ таблицѣ.

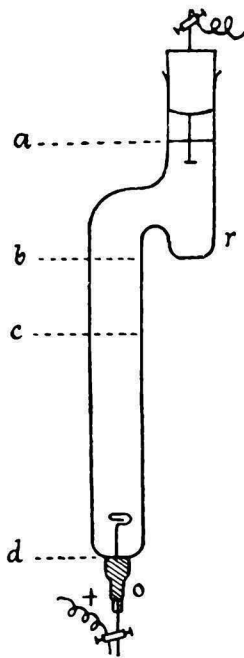
Какъ видно изъ таблицъ, несмотря на всю трудность опытовъ, согласіе данныхъ весьма удовлетворительно для разбавленныхъ растворовъ, для которыхъ, какъ мы увидимъ ниже, должно ожидать постоянства чиселъ переноса.

Долгое время послѣ Гитторфовскихъ изслѣдованій не появлялись работы по переносу іоновъ. Возрожденіе въ этой области должно отнести къ 1888 году, когда въ лабораторіи проф. Оствальда была произведена работа Нернста и Лѣба. Электролизувальный сосудъ Нернста и Лѣба былъ построенъ на совершенно новомъ принципѣ — послѣдовательнаго вытеканія электролита изъ сосуда. Вскорѣ въ той же лабораторіи В. А. Кистяковскій (1890 г.) упростилъ приборъ Нернста и Лѣба и придалъ ему форму фиг. 15. Въ этомъ приборѣ (см. фиг. 15) области *ab* соотвѣтствуетъ катодный слой, *bc* средней слой и *cd* анодный слой. Изогнутая форма сосуда съ углубленіемъ *r* въ области катоднаго слоя объясняется необходимостью улавливать отпадающіе дендриты, которые иначе будутъ перемѣшивать растворъ, или, если бы не было углубленія *r*, будутъ расти по стѣнкамъ сосуда.

Послѣ электролиза изъ зажима *o*, построеннаго такъ же, какъ зажимъ серебряннаго титровальнаго вольтаметра, вы-

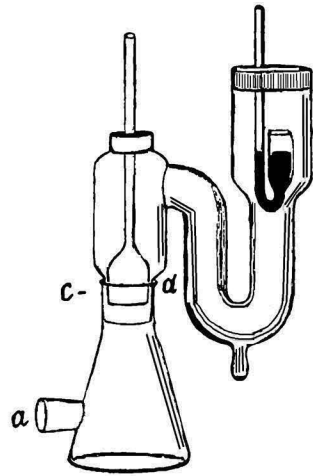
пускают сначала анодный слой, затем отдельно собирают средний и, наконец, катодный слой.

Прибор Кистяковского был видоизменен Бейном, который удлинил и изогнул несколько раз горизонтальную часть сосуда у углубления *r*. Бейн произвел обширный ряд исследований. В дальнейшем прибор был видоизменен Гопфгартнером, который снова вернулся к разборному типу приборов, см. фиг. 16, сохранив в общем колёнообразную форму прибора. В месте *cd* прибор Гопфгартнера, благодаря стеклянным шлифам и пробкам мог разбираться. Отверстие *a* служило для введения анода.



Фиг. 15.

Наконец, Джонс и его ученики пользовались для определения чисел переноса ионов прибором, состоящим из двух приборов, соединенных *v*-образно изогнутой трубкой, с краном по средине. Прибору Джонса можно сделать весьма серьез-



Фиг. 16.

езный упрек, что, благодаря ему, Джонс и его ученики вернулись к методу уже признанному Гитторфом неудобным. В приборе Джонса при электролизе не отделяется средний слой, а весь раствор разделяется, как у Гитторфа в первых опытах, только на два слоя, анодный и катодный.

Гитторф в одной из своих новейших работ 1902 года, почти 40 лет после опубликования своей первой работы, отдает преимущество тем методам, при которых отсутствуют внутри сосудов перепонки, и ясно формулирует возможное вредное влияние перепонки на числа пере-

носа іоновъ. Какъ будетъ видно ниже, перепонки (см. §. Полупроницаемыя перепонки) могутъ задерживать одни іоны и пропускать другіе. Очевидно, что въ этомъ случаѣ, крайне неодинаковой скорости прохожденія іоновъ сквозь толщи перепонки, даже при сравнительно тонкихъ перепонкахъ могутъ обнаружиться ихъ вліянія на числа переноса.

Приводимъ таблицу чиселъ переноса (для ряда солей) *аніона*, т. е. величины  $1-n$  (табл. VI).

Т а б л и ц а VI.  
Числа переноса для *аніона*.

Концентрація въ эквивалентъ нормальной <sup>1)</sup> .	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
Названіе соли. KCl, KBr, KJ, NH <sub>4</sub> Cl	0,506	0,507	0,508	0,508	0,509
NaCl	—	—	0,614	0,617	0,620
LiCl	0,63	0,65	0,67	0,69	0,71
KNO <sub>3</sub>	—	—	—	0,497	0,496
NaNO <sub>3</sub>	—	—	—	0,615	0,614
AgNO <sub>3</sub>	0,528	0,528	0,528	0,528	0,527
KNO	—	—	—	0,735	0,736
HCl	—	—	0,172	0,172	0,172

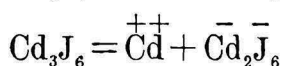
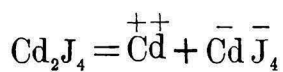
§ 6. Числа переноса, какъ критерій для существованія уплотненныхъ молекулъ элктролитовъ. Уплотненными мы будемъ называть молекулы, состоящія изъ двухъ, трехъ или нѣсколькихъ одинаковыхъ молекулъ. Гитторфъ показалъ, что во многихъ случаяхъ присутствіе такихъ молекулъ въ растворѣ обнаруживается изученіемъ чиселъ переноса іоновъ. Опредѣляя числа переноса *аніона*, т. е. напимѣръ іода въ растворѣ іодистаго кадмія, Гитторфъ получилъ слѣдующія данныя:

<sup>1)</sup> Число граммъ эквивалентовъ въ литрѣ раствора.

Концентрація въ эквивалентъ нормальной.	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2
Числа переноса.	0,56	0,59	0,64	0,71	0,83	1,00	1,12	1,25

Соотвѣтственно для іона кадмія въ концентраціи 0,5 число переноса = 0, въ концентраціи нормальной—0,12 и т. д., т. е. число переноса катіона является отрицательной величиной.

Гитторфъ далъ вполне правильное объясненіе этому своеобразному факту. Представимъ себѣ, что молекулы іодида кадмія способны образовать уплотненныя молекулы  $\text{Cd}_2\text{J}_4$ ;  $\text{Cd}_3\text{J}_6$  и т. д., которыя іонизируютъ по типу



и т. д.

Іоны типа  $\overset{--}{\text{Cd}}\overset{--}{\text{J}}_4$ ;  $\text{Cd}_2\text{J}_6$  суть продукты присоединенія молекулы соли къ простымъ іонамъ  $\overset{--}{\text{Cd}}\overset{--}{\text{J}}_2 + 2\text{J} = \text{CdJ}_4$ ; подобныя соединенія получили названіе комплексныхъ іоновъ. Число такихъ комплексныхъ іоновъ, какъ и число уплотненныхъ молекулъ возрастаетъ по мѣрѣ концентраціи. Ясно теперь, что въ растворѣ, въ которомъ будетъ избытокъ іона  $\overset{--}{\text{Cd}}\overset{--}{\text{J}}_6$ , можетъ наблюдаться или отсутствіе переноса, или отрицательный переносъ  $\overset{--}{\text{Cd}}$ , ибо при одинаковой скорости катіона  $\overset{++}{\text{Cd}}$  и аніона  $\overset{--}{\text{Cd}}_2\overset{--}{\text{J}}_6$  два атома кадмія будутъ переноситься отъ катода къ аноду. Въ первомъ случаѣ при элеклизѣ количество кадмія у катода настолько уменьшится, что окажется, что кадмія отъ катода ушло (въ видѣ комплекснаго аніона) столько, сколько принесено токомъ въ видѣ катіона; согласно нашему обозначенію  $y_1 \equiv x$ . Наконецъ, можетъ оказаться, что кадмія ушло отъ катода больше, чѣмъ токомъ принесено іоновъ кадмія, тогда  $y_1 > x$ . Согласно предыдущему, число переноса

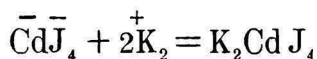
$$n = \frac{y}{x}$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

а также  $y = x - y_1$ . Ясно, что при  $y_1 = x$  слѣдуетъ  $n = 0$ , а при  $y_1 > x$  очевидно  $n$  будетъ отрицательной величиной.

Такимъ образомъ при помощи изученія чиселъ переноса Гитторфъ доказалъ для нѣкоторыхъ галлоидныхъ солей магнія, цинка и мѣди, что въ концентрированныхъ растворахъ этихъ солей существуютъ уплотненныя молекулы съ комплексными аніонами.

Въ 1890 году В. Кистяковскій, работая въ лабораторіи проф. Оствальда, привелъ во взаимную связь существованіе въ растворѣ двойныхъ молекулъ и образованіе при помощи такихъ растворовъ двойныхъ солей. Онъ указалъ, что разъ данная молекула образуетъ комплексные аніоны, о чемъ можно судить по тому, *что числа переноса аніона возрастаютъ съ концентраціей*, такія комплексныя аніоны, соединяясь съ посторонними катионами по типу



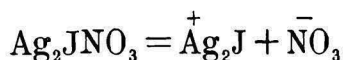
образуютъ двойныя соли, т. е. та же уплотненная молекула становится матеріаломъ для образованія двойной соли: не говоря уже о галлоидныхъ соляхъ магнія, мѣди, цинка, кадмія и ртути, вспомнимъ двувалентные сульфаты марганца, желѣза, мѣди, цинка и кадмія, числа переноса аніона которыхъ возрастаютъ съ концентраціей, для нихъ извѣстны характерныя двойныя соли типа:  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и т. п., а для трехвалентныхъ окисловъ извѣстны квасцы.

Приведемъ дальше цитату изъ работы 1890 года. „Можетъ также наблюдаться еще мало изученная, но по всей вѣроятности существующая іонизація двойныхъ молекулъ по типу  $\text{M}_2\text{R} \mid \text{R}^1$ ). Для солей, іонизирующихъ подобнымъ образомъ, *числа переноса аніона должны возрастать съ разбавленіемъ раствора*, что было найдено Гитторфомъ для азотнокислаго серебра и натрія. Такія сложныя молекулы должны вступать въ взаимодействіе съ посторонними молекулами“, ... съ образованіемъ двойныхъ солей съ комплекснымъ катиономъ

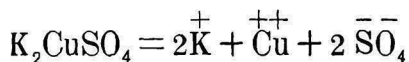
<sup>1)</sup> М—металлъ, R—аніонъ.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

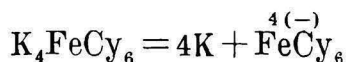
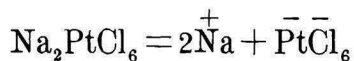
Указанный въ 1890 году комплексный катионъ типа  $M_2R$  былъ въ послѣдствіи открытъ Абеггомъ и Гельбихомъ, именно въ растворахъ азотнокислаго серебра. Иодистое серебро, растворяясь въ азотнокисломъ, образуетъ двойныя соли  $Ag_2JNO_3$ ;  $Ag_3J(NO_3)_2$ , которыя іонизируютъ по типу



§ 7. **Двойныя и комплексныя соли.** Обыкновенныя двойныя соли, типа  $KCdJ_3$  или  $K_2Cu(SO_4)_2$ , подобно двойнымъ молекуламъ ихъ образующимъ, распадаются нацѣло въ разбавленныхъ растворахъ на простые іоны по типу:



но существуетъ цѣлый рядъ двойныхъ солей, которыя даже въ самыхъ разбавленныхъ растворахъ іонизируютъ съ сохраненіемъ комплекснаго іона, напримѣръ

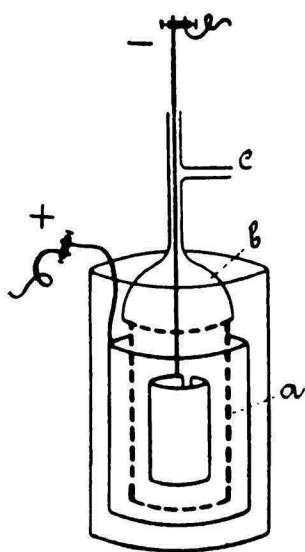


Ихъ электрохимическая структура была уже ясна для Порра и Гай Люсака. Однако ихъ комплексныя іоны точно были выдѣлены и дефинированы Гитторфомъ (при помощи изученія чиселъ переноса), а затѣмъ подробно изучены учениками Оствальда. Оствальдъ назвалъ подобныя соли комплексными солями. Очевидно, опять-таки, что строгой качественной границы между двойными и комплексными солями не существуетъ и, напримѣръ, нѣкоторыя двойныя соли щавелевой кислоты и сулемы по своей прочности приближаются къ комплекснымъ, т. е. ихъ комплексныя аніоны начинаютъ распадаться на простые іоны только въ крайне разбавленныхъ растворахъ.

Такимъ образомъ изученіе чиселъ переноса іоновъ совершенно неожиданно позволяетъ проникнуть въ наиболѣе сокровенныя стороны строенія растворенныхъ молекулъ.

§ 8. **Электрической эндосмосъ (катафореза).** Заканчивая главу о переносѣ іоновъ нельзя умолчать объ электрическомъ эндосмосѣ, который первое время затруднялъ изученіе вопроса о скоростяхъ движенія іоновъ.

Повидимому Reuss въ 1809 году былъ первымъ наблюдателемъ электрическаго эндосмоса. Reuss замѣтилъ, что при электролизѣ воды въ сосудѣ, раздѣленномъ на двѣ части пористой діафрагмой (перегородкой изъ слабообожженной глины), происходитъ переносъ воды изъ отдѣленія съ анодомъ въ катодное отдѣленіе. Г. Видеманнъ 1852 г. изучилъ это явленіе и построилъ рядъ приборовъ, позволяющихъ его демонстрировать. Въ одномъ изъ приборовъ Г. Видеманна пористый стаканъ (фиг. 17,а) раздѣляетъ анодное и катодное



Фиг. 17.

пространство; верхнимъ краемъ пористый стаканъ вдѣланъ въ стеклянный колпакъ (b) съ отводной сверху трубкой, имѣющей въ свою очередь боковую трубку c. Какъ только замыкается токъ, вода (подкисленная сѣрной кислотой) подымается въ пористомъ стаканѣ, заполняетъ стеклянный колпакъ, подымается дальше по трубкамъ, вытекая затѣмъ изъ боковой (c) <sup>1)</sup>.

Теорія явленія эндосмоса сводится къ электризаціи при соприкосновеніи. Пористая оболочка въ своихъ капиллярахъ электризуется отрицательно, растворъ — положительно, а потому и переносится, къ отрицательному полюсу. Вѣрность такого объясненія подтверждается простымъ опытомъ измельчанія пористой оболочки и превращенія ея въ пыль суспендированную въ

<sup>1)</sup> Бредисъ и графъ Шверинъ предложили примѣнить электрической эндосмосъ для сушки торфа въ тѣхъ мѣстностяхъ, гдѣ электрическая энергія очень дешева. Въ приборѣ Шверина торфъ всей своей толщей играетъ роль пористой перегородки, наполняющая его вода переносится отъ анода, расположеннаго вверху листа желѣза, къ катоду — металлической сѣткѣ, расположенной внизу, и стекаетъ.

томъ же растворѣ; при электролизѣ эта суспендированная пыль, какъ отрицательно наэлектризованная, переносится къ аноду. Направление переноса опредѣляется знакомъ электризаціи, поэтому очевидно возможны случаи (съ другими оболочками и съ другими растворами) измѣненія въ направленіи движенія раствора и суспендированныхъ частицъ, т. е. растворъ будетъ переноситься отъ катода къ аноду, а суспендированныя частицы, приготовленныя изъ матеріала оболочки, будутъ переноситься отъ анода къ катоду.

Явленіе эндосмоса не играетъ никакой роли при электролизѣ въ широкихъ (не капиллярныхъ) сосудахъ, при отсутствіи въ послѣднихъ пористыхъ перегородокъ: такимъ образомъ величины чиселъ для переноса іоновъ, полученныя въ одноячейковыхъ сосудахъ (см. фиг. 13, 15 и 16), не искажены явленіемъ переноса самаго раствора. Гитторфу было ясно вліяніе эндосмоса: его приборы герметически закрыты съ одной стороны (со стороны анода) и исключаютъ возможность эндосмоса. Этого нельзя сказать объ опытахъ современниковъ Гитторфа. Даже такіе выдающіеся физики, какъ Магнусъ, производили электролизъ въ *V*-образномъ сосудѣ, открытомъ съ обоихъ концовъ, съ перепонкой по срединѣ. Очевидно, полученные въ такихъ сосудахъ результаты не были пригодны для сужденія о явленіяхъ переноса іоновъ, такъ какъ были искажены явленіемъ эндосмоса.

---

## ГЛАВА V.

### Электропроводность растворовъ.

§ 1. Механизмъ электропроводности электролитовъ. Въ выше цитированныхъ классическихъ изслѣдованіяхъ Гитторфъ высказалъ предположеніе, что изученіе электропроводности прольетъ свѣтъ на явленія, совершающіяся въ растворахъ. Результаты изслѣдованія Ф. Кольрауша и его сотрудниковъ

УДУНТ  
(ИПБТ)

и теорія электролитической диссоціаці С. Арреніуса вполнѣ оправдали ожиданія Гитторфа.

Механизмъ электропроводности электролита связанъ непосредственно съ явленіемъ переноса іоновъ. Количественная зависимость будетъ выведена въ слѣдующей главѣ; качественная уже ясна изъ предыдущаго: при предположеніи, что электричество переносится въ электролитахъ только іонами, очевидно, чѣмъ больше іоновъ въ растворѣ и чѣмъ быстрее они двигаются въ сторону электродовъ, тѣмъ электропроводность раствора будетъ больше.

**§ 2. Дефинированіе электропроводности и другихъ связанныхъ съ ней величинъ.** Электропроводность дефинируется какъ величина обратная сопротивленію и измѣряется обратными омами; въ томъ случаѣ, когда сопротивленіе раствора равно  $\Omega$  омамъ, тогда электропроводность равна  $\frac{1}{\Omega}$  обратнымъ омамъ, или „мхо“, какъ ихъ иногда называютъ, обращая ohm въ mho.

Для измѣренія электропроводности растворовъ должно выбрать разъ навсегда сосудъ и электроды опредѣленной формы и величины, иначе измѣряемая величина электропроводности не будетъ характерной для даннаго раствора, ибо будетъ мѣняться въ зависимости отъ величины и формы сосуда, а также отъ величины, формы, разстоянія и взаимнаго положенія электродовъ. Поэтому выбираютъ сосуды формы правильнаго куба и величины въ 1 куб. сантиметръ, противоположныя стѣнки такого сосуда дѣлаютъ электродами. Преимущество послѣдняго сосуда заключается въ томъ, что линіи тока въ немъ идутъ по прямымъ параллельнымъ ребрамъ сосуда, соединяющимъ противоположные электроды.

Величина электропроводности, опредѣленная въ обратныхъ омахъ для жидкости, наполняющей такой сосудъ, носитъ названіе *удѣльной электропроводности* и обозначается черезъ  $\kappa$ .

Очевидно, если сопротивленіе раствора въ сосудахъ призматической или цилиндрической формы, параллельныя и противоположныя стѣнки которыхъ служатъ электродами,

равно  $\Omega$  омъ, тогда, въ силу параллельности линий тока, въ такихъ сосудахъ получается, что

$$\Omega = \frac{1}{x} \frac{l}{f} \text{ или } x = \frac{1}{\Omega} \frac{l}{f}$$

гдѣ  $l$  длина сосуда, т. е. разстояніе между электродами, а  $f$  поперечный разрѣзь.

Если въ законъ Ома  $A = \frac{V}{\Omega}$  поставить соотвѣтствующую величину для  $\Omega$ , тогда получается

$$\frac{A}{f} = x \frac{V}{l}$$

$\frac{A}{f}$  носитъ названіе *плотности тока* и  $\frac{V}{l}$  называется *силой электрическаго поля*, что соотвѣтствуетъ величинѣ паденія потенціала на одинъ сантиметръ.

Какъ указано выше, величина электропроводности зависитъ не только отъ скорости движенія іоновъ, но и отъ ихъ количества, находящагося въ растворѣ; вотъ почему при изученіи электропроводности должно выбрать строго опредѣленную единицу для измѣренія концентраціи растворовъ. Кольраушъ предложилъ выбрать, какъ единицу для измѣренія концентраціи: *граммъ-эквивалентъ въ кубическомъ сантиметрѣ*, т. об. число граммъ-эквивалентовъ электролита, находящихся въ кубическомъ сантиметрѣ раствора, даетъ число для концентраціи по Кольраушу; эту величину обозначаютъ  $\eta$ . Согласно дефинированію  $\eta = \frac{x}{N \cdot v}$ , гдѣ  $x$  обозначаетъ взятое вѣсовое количество вещества въ gr.,  $N$  его эквивалентный вѣсъ, а  $v$ —число кубическихъ сантиметровъ раствора, въ которыхъ растворено  $x$  gr. Новая единица для концентраціи въ 1000 разъ больше, чѣмъ обычная, т. е. граммъ-эквивалентъ вещества въ литрѣ (нормальный растворъ). Слѣдовательно всѣ величины для  $\eta$  въ 1000 разъ меньше, чѣмъ величины измѣренныя въ доляхъ нормальной концентраціи, на примѣръ для 0,1 нормальной концентраціи  $\eta$  будетъ равно 0,0001.

§ 3. **Обзоръ методовъ для опредѣленія электропроводности.**  
Первое время пытались опредѣлять сопротивленіе электро-

литовъ такъ же, какъ и сопротивленіе металлическихъ проводниковъ, т. е. при посредствѣ закона Ома. Вскорѣ было замѣчено, что поляризація электродовъ не позволяетъ непосредственно примѣнять законъ Ома, ибо послѣдняя дѣйствуетъ какъ нѣкоторая новая, непостоянная и трудно измѣряемая, обратная электродвижущая сила. Законъ Ома для такого случая пишется  $A = \frac{V - (V_1)}{\Omega}$ . Чтобы опредѣлить  $\Omega$ , не достаточно знать  $A$  и  $V$  (дѣйствующая электродвижущая сила), необходимо знать  $(V_1)$ , т. е. электродвижущую силу поляризаціи. Въ позднѣйшихъ изслѣдованіяхъ все вниманіе изслѣдователей было сосредоточено на элиминированіи поляризаціи.

Первые сносные результаты были получены Горсфордъ въ 1847 г., Г. Видеманномъ въ 1856 г., Шмидтомъ 1859 г. Эти изслѣдователи въ опредѣленной замкнутой цѣпи, сохраняя постоянство силы тока, замѣняли часть сопротивленія металлическаго проводника введеніемъ въ цѣпь новыхъ частей электролитическаго проводника. Полагая, что при постоянствѣ тока и поляризація остается постоянной, они считали, что вновь введенное электролитическое сопротивленіе должно быть равно исключенному изъ цѣпи металлическому сопротивленію. Однако, несмотря на постоянство тока, постоянство поляризаціи не всегда достигается, т. к. она обычно возрастаетъ за все время прохожденія тока и, слѣдовательно, методъ Горсфорда примѣнимъ только при малополяризующихся электродахъ. Таковыя были открыты Дюбуа Реймонъ въ 1841 году и представляли тяжелые металлы, погруженные въ растворъ своихъ солей <sup>1)</sup>, напр. лучшимъ оказался амальгмированный цинкъ, погруженный въ соли цинка. При помощи такихъ электродовъ Beetz въ 1862 г. изучилъ электропроводность цинковыхъ солей. Въ 1869 г. Paalzow, соединяя два подобныхъ одинаковыхъ электрода, погруженные въ растворы своихъ солей, капиллярами, наполненными

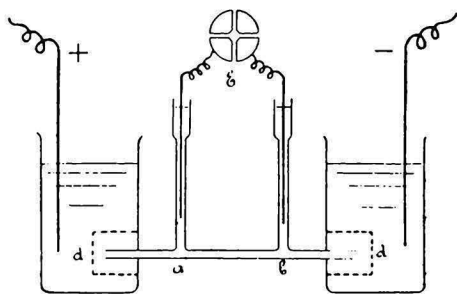
<sup>1)</sup> Въ настоящее время такіе электроды носятъ названіе обратимыхъ электродовъ 1-го рода.

растворами другихъ солей, опредѣлялъ электропроводность послѣднихъ.

Большое историческое значеніе имѣетъ методъ (теперь оставленный) опредѣленія электропроводности растворовъ при помощи электрометра, т. е. электрометрической методъ.

Впервые электрометрической методъ былъ примененъ Fuchs въ 1875 году, затѣмъ съ нимъ работалъ Бути съ 1884 по 1888 г. Sheldon 1888, Rasehorn 1889 и, наконецъ, онъ примѣнялся П. Хрущевымъ и его учениками въ рядѣ изслѣдованій съ 1889 по 1895 годъ <sup>1)</sup>.

Схема этого метода дана на фиг. 18. Изучаемый растворъ помѣщается въ капилляръ  $a$   $b$ , концы котораго погружены въ пористые сосуды ( $d$ ;  $d$ ) или закрыты перепонкой пропускающей гальванической токъ; пористые сосуды въ свою очередь погружались въ большіе сосуды съ насыщеннымъ растворомъ цинковаго купороса и цинковыми амальгамированными электродами. Цинковые электроды соединялись съ батареей и въ цѣпи получался постоянный токъ; въ той же цѣпи было включено строго извѣстное сопротивление ( $\Omega$ ). Методъ из-



Фиг. 18.

мѣренія основанъ на попеременномъ опредѣленіи при помощи электрометра  $E$  (фиг. 18) потенциала отъ  $a$  до  $b$  и затѣмъ паденія потенциала вдоль сопротивленія  $\Omega$ . Если сила тока будетъ постоянной  $A$ , и паденіе потенциала вдоль капилляра будетъ  $V$ , а вдоль извѣстнаго сопротивленія  $V_1$ , тогда имѣемъ

$$A = \frac{V}{X} \quad \text{и} \quad A = \frac{V_1}{\Omega}$$

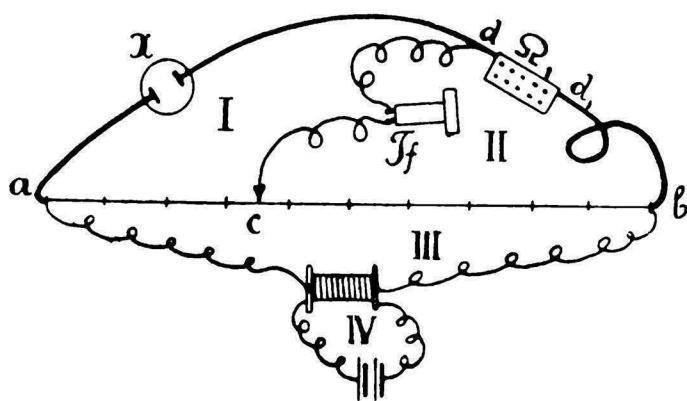
Отсюда слѣдуетъ, что искомое сопротивленіе  $X = \Omega \frac{V}{V_1}$ .

Въ настоящее время для измѣренія электропроводности

<sup>1)</sup> Въ статьѣ П. Хрущева Ж. Русск. Химич. Общ. XXI, 91 (1899), читатель найдетъ подробное описаніе электрометрическаго метода.

пользуются исключительно переменными токами. Соответствующий методъ для этой цѣли былъ предложенъ еще Кирхгофомъ въ 1857 г. Однако заслуга научной разработки и введенія въ лабораторную практику новаго метода всецѣло принадлежитъ Ф. Кольраушу <sup>1)</sup>. Первые измѣренія переменнымъ токомъ были произведены Ф. Кольраушемъ и Нипольдтъ въ 1869 г. Они пропускали переменный токъ между платиновыми электродами, поверхность которыхъ была значительно увеличена покрытіемъ ихъ платиновой чернью (платинированіемъ), чтобы перестала быть замѣтной поляризація отъ отдѣльныхъ ударовъ тока. Особенно тщательныя изслѣдованія были произведены въ 1874 г. Кольраушемъ и Гротріаномъ. Впослѣдствіи Кольраушъ изучилъ строго разработаннымъ методомъ электропроводность растворовъ почти всѣхъ общедоступныхъ электролитовъ и собралъ полученные данныя въ монографіи: „Das Leitvermögen der Elektrolyte“ (1898 г.), опубликованной совмѣстно съ Л. Гольборнъ.

§ 4. Методъ Кольрауша для опредѣленія электропроводности. Въ основѣ метода лежитъ мостикъ Уитстона, предложенный послѣднимъ для опредѣленія сопротивленія металлическихъ проводниковъ. Система проводниковъ мостика Уитстона образована тремя главными замкнутыми цѣпями (I, II, III фиг. 19)



Фиг. 19.

<sup>1)</sup> Ф. Кольраушъ род. въ 1840 г., умеръ въ 1910 г.; былъ извѣстенъ какъ необыкновенно настойчивый и талантливый изслѣдователь. Имя его можетъ быть поставлено на ряду съ такими экспериментаторами, какъ Стасъ и Реньо.

и вспомогательной (фиг. 19). IV цѣпь питаетъ токомъ маленькую спираль Румкорфа, а III цѣпь даетъ переменный токъ въ платиновую прямую проволоку  $ab$ , натянутую на линейкѣ съ 1000 дѣленіями. Въ I-ую цѣпь  $aXdTfc$  включены—сосудъ съ измѣряемымъ сопротивленіемъ  $X$  и телефонъ  $Tf$ ; участокъ  $dTfc$  является общимъ съ II цѣпью  $cTfdd_1b$ , въ которую включенъ магазинъ сопротивленія  $dd_1$ . Металлическіе проводники въ участкахъ  $ad$  и  $d_1b$  берутся по возможности изъ мѣдной толстой проволоки, чтобы ихъ сопротивленіями можно было бы пренебречь по сравненію съ сопротивленіями  $X$  и  $\Omega_1$ . Контактъ  $c$  является подвижнымъ контактомъ.

Опытъ опредѣленія величины  $X$  начинаютъ, помѣщая контактъ  $c$  посерединѣ проводника, вынимаютъ въ магазинѣ сопротивленія  $\Omega_1$  штепселя до тѣхъ поръ, пока телефонъ  $Tf$  покажетъ наиболѣе тихій звукъ отъ переменнаго тока, затѣмъ контактъ  $c$  перемѣщаютъ, пока телефонъ или затихаетъ вполнѣ или, по крайней мѣрѣ, затихаетъ настолько, чтобы при опредѣленномъ положеніи  $c$  наблюдать, хотя и растянутый на нѣсколько дѣленій, но все же ясно выраженный минимумъ звука <sup>1)</sup>.

Въ такомъ положеніи контакта  $c$  сила тока въ вѣтви  $dTfc$  равна нулю. Въ силу перваго закона Кирхгофа сила тока во

<sup>1)</sup> Въ послѣднемъ случаѣ Ф. Кольраушъ рекомендуетъ за минимумъ тока считать середину между двумя мѣстами одинаковаго усиленія звука телефона. Въ такихъ случаяхъ лучше работать со слабыми, чѣмъ съ сильными токами, т. е. включать сопротивление или въ цѣпь IV, или, если такая не выдерживаетъ, т. е. перестаетъ работать прерыватель спирали Румкорфа, включать сопротивление въ III цѣпь во много тысячъ омовъ; при этомъ полюсъ катушки, не соединенный съ включеннымъ сопротивленіемъ, отвести въ землю, т. е. соединить проводникомъ съ водопроводной сѣтью (во избѣжаніе статическихъ зарядовъ).

Полное затиханіе телефона не наблюдается и вполнѣ стушувывается при легко поляризующихся электродахъ въ сосудѣ  $X$  (фиг. 19), а также при катушкахъ магазина  $\Omega_1$ , обладающихъ большой самоиндукціей или электрической емкостью. До Кольрауша всѣ попытки примѣнить телефонъ для измѣрительныхъ цѣлей терпѣли фіаско, именно благодаря неумѣнію устранить эти три причины. Смотрите ниже 5 §.

всемъ проводникѣ  $aXd$ ,  $b$  останется постоянной, обозначимъ ее  $A_1$ , и въ силу того же закона въ проводникѣ  $acb$  сила тока останется одна и та же, обозначимъ ее  $A$ .

Теперь обозначимъ сопротивление линейки  $ab$  черезъ  $1000w$ , гдѣ  $w$  будетъ сопротивление одного дѣленія; далѣе число дѣленій, отвѣчающихъ  $ac$ , будетъ  $n$  и слѣдовательно сопротивление равно  $nw$ ; а число дѣленій  $cb$  и сопротивление будутъ  $1000-n$  и соответственно  $(1000-n)w$ . Примѣняя второй законъ Кирхгофа къ I-й цѣпи и пренебрегая сопротивлениями  $aX$  и  $Xd$  по сравненію съ сопротивлениями  $X$ , имѣемъ

$$XA_1 - n \cdot w \cdot A = 0$$

соотвѣтственно для II цѣпи получаемъ

$$\Omega_1 A_1 - (1000 - n) w \cdot A = 0$$

Изъ двухъ послѣднихъ уравненій получаемъ

$$X = \frac{n}{1000 - n} \Omega_1 \text{ урavn. № 1.}$$

Такимъ образомъ, опредѣливъ  $n$ , вычисляють  $X$  при помощи таблицы Обахъ <sup>1)</sup> для величинъ  $\frac{n}{1000-n}$ .

Чтобы перейти отъ величины  $X$ , сопротивления сосуда съ даннымъ растворомъ къ характерной величинѣ для даннаго электролита—удѣльной электропроводности, должно въ случаѣ сосуда цилиндрической или призматической формы измѣрить величины  $l$  и  $f$  и по формулѣ

$$x = \frac{l}{f} \frac{1}{X}$$

гдѣ  $X$  замѣняетъ  $\Omega$  формулы  $x = \frac{l}{f} \frac{1}{\Omega}$ , опредѣлить  $x$ .

Величина  $\frac{l}{f}$  получила названіе *электролитической емкости сосуда* и обозначается черезъ  $C = \frac{l}{f}$ , т. е.

$$x = \frac{C}{\Omega} \text{ или въ частности } x = \frac{C}{X}$$

<sup>1)</sup> Kohlrausch & Holborn, стр. 206.

При сосудѣ неправильной формы долженъ существовать тоже опредѣленный множитель  $C$ , при помощи котораго, послѣ опредѣленія величины сопротивленія даннаго сосуда въ омахъ  $\Omega$  ( $X$  въ выводѣ формулы мостика Уитстона), можно вычислить величину  $x$ , иными словами и для сосудовъ любой формы должно имѣть мѣсто соотношеніе

$$x = \frac{C}{\Omega} \text{ или } C = x\Omega$$

физическое значеніе  $C$  выясняется изъ того случая, когда  $x = 1$  слѣд.  $C = \Omega$ . Такимъ образомъ *электролитической емкостью даннаго сосуда называется сопротивление даннаго сосуда въ омахъ при наполненіи его жидкостью, удѣльное сопротивление которой равно единицѣ.*

Для одного и того же сосуда съ неподвижными электродами, при постоянной температурѣ величина  $C$  остается постоянной (небольшія измѣненія  $t^\circ$  не оказываютъ замѣтнаго вліянія на  $C$ ). Такимъ образомъ, для одного и того же сосуда имѣемъ

$$x \Omega = \text{const.}$$

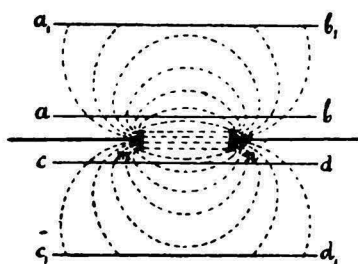
Отсюда, зная  $x$  хотя бы для одной жидкости и опредѣливъ  $\Omega$  для даннаго электролитическаго сосуда, <sup>1)</sup> можно опредѣлить и соответствующую ему постоянную  $C$ ; а затѣмъ, зная постоянную  $C$ , опредѣлить  $x$  для любыхъ наполняющихъ данный сосудъ жидкостей.

Кольраушъ выработалъ также методъ для опредѣленія  $x$  нѣкоторыхъ жидкостей, которыя онъ назвалъ нормальными жидкостями для опредѣленія электролитической емкости сосудовъ. Въ виду того, что практически нельзя сдѣлать противуположныя стѣнки правильныхъ цилиндрическихъ и призматическихъ стеклянныхъ сосудовъ электродами, т. е. сдѣлать эти стѣнки металлическими, строго параллельными и строго соответствующими по величинѣ основаніямъ ци-

<sup>1)</sup> *Электролитическій сосудъ* мы будемъ называть сосудъ, въ которомъ наполняющая его жидкость приходитъ въ соприкосновеніе съ электродами.

линдра, прибѣгаютъ къ двумъ подвижнымъ круглымъ электродамъ, погруженнымъ въ цилиндрической сосудъ. Въ такихъ случаяхъ, чѣмъ ближе подходятъ электроды по величинѣ къ поперечному разрѣзу сосуда, тѣмъ линіи тока между ними все болѣе и болѣе приближаются къ параллельнымъ (см. фиг. 20). Однако строго параллельными онѣ будутъ только въ томъ случаѣ, когда электроды вплотную закроютъ просвѣтъ трубки. Съ другой стороны, если перемѣщать параллельно самимъ себѣ, находящіеся на значительномъ разстояніи другъ отъ друга, электроды *n* и *m* фиг. 20, тогда будутъ включаться или выключаться участки электролитического проводника, въ которыхъ линіи тока идутъ параллельно.

Этимъ воспользовался Кольраушъ, который примѣнялъ сосудъ, изображенные на фиг. 21. Перемѣщая электродъ *n* или *m* на разстояніи *l* Кольраушъ вводилъ въ цѣпь сопротивленіе столба жид-



Фиг. 20.

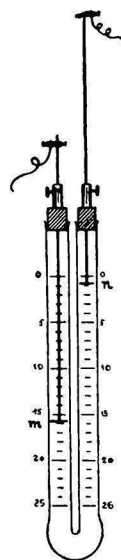
кости съ параллельными линіями тока длиной *l* и поперечнаго разрѣза *f*, соответствующаго просвѣту трубокъ сосуда фиг. 21. Если при этомъ сопротивленіе, определенное мостикомъ Уитстона, измѣнялось на *X*, тогда  $X =$

$= \frac{1}{x} \frac{l}{f}$ . Подставляя это въ уравн. № 1 нашего параграфа, получаемъ

$$\frac{1}{x} = \frac{f}{l} \frac{n}{1000-n} \Omega_1.$$

Такимъ образомъ опредѣляется удѣльное сопротивленіе жидкости и обратная ему величина *x*, т. е. удѣльная электропроводность.

Этимъ методомъ Кольраушъ опредѣлилъ удѣльныя электропроводности для водныхъ растворовъ, собранныя въ таблицѣ VII.



Фиг. 21.

УДУНТ  
(ИПБТ)

Т а б л и ц а VII.

## Удѣльные электропроводности нормальныхъ жидкостей.

Температура.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (max) <sup>1)</sup> .	NaCl (нас.).	KCl норм.	$\frac{1}{10}$ н. KCl	$\frac{1}{100}$ н. KCl
0°	0,5184	0,1345	0,06541	0,0715	0,000776
10°	0,6408	0,1779	0,08319	0,0933	0,001020
18°	0,7398	0,2160	0,09822	0,01119	0,001225
25°	0,8257	0,2513	0,1118	0,01288	0,001413
30°	0,8860	0,2774	—	0,01412	0,001552

Приводимъ таблицу для удѣльной электропроводности различныхъ веществъ при 18° (табл. VIII), въ которую для сравненія включены также данныя для металловъ.

Т а б л и ц а VIII.

## Удѣльные электропроводности при 18°.

Название.	$\times$ <sup>2)</sup> .	Название.	$\times$ <sup>3)</sup> .	Название.	$\times$ <sup>4)</sup> .
Серебро . . .	63.10 <sup>6</sup>	Палладій . . .	9.10 <sup>4</sup>	31% HNO <sub>3</sub>	0,78
Мѣдь . . . . .	59.10 <sup>4</sup>	Платина . . . . .	9.10 <sup>4</sup>	20% HCl	0,76
Золото . . . . .	44.10 <sup>4</sup>	Свинець . . . . .	4,8.10 <sup>4</sup>	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,74
Алюминій . . . . .	31.10 <sup>4</sup>	Сурьма . . . . .	2,2.10 <sup>4</sup>	30% KNO	0,54
Цинкъ . . . . .	16.10 <sup>4</sup>	Висмутъ . . . . .	0,83.10 <sup>4</sup>	55% KJ	0,42
Кадмій . . . . .	13.10 <sup>4</sup>	Ртуть <sup>2)</sup> . . . . .	1,046.10 <sup>4</sup>	1n KCl	0,0098
Жельзо . . . . .	11.10 <sup>4</sup>	Уголь (электродный) . . . . .	ок. 200	H <sub>2</sub> O	0,4.10 <sup>-</sup>

<sup>1)</sup> 30% по вѣсу H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, уд. вѣсъ 4° = 1,223.

<sup>2)</sup> Величина  $\times$  для металловъ даетъ электропроводность куб. сант. въ обратныхъ омахъ, эта величина, дѣленная на 10<sup>4</sup>, даетъ электропроводность проволоки длиною въ одинъ метръ, поперечникъ кв. миллиметръ.

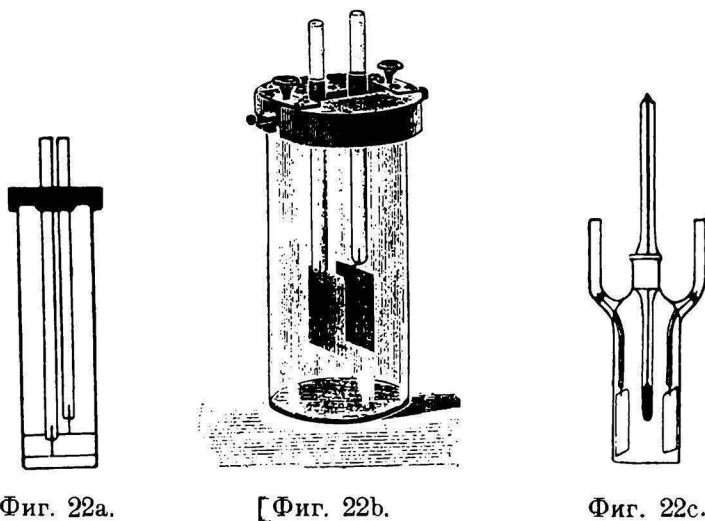
<sup>3)</sup> Для ртути при 0°  $\times$  = 1,063.10<sup>4</sup>.

<sup>4)</sup> Приведены данныя лучше проводящихъ водныхъ растворовъ кислотъ, и по одному для лучше проводящихъ растворовъ оснований и солей.

УДУНТ  
(ИПБТ)

Пользуясь данными Кольрауша для  $\kappa$  (Табл. VII) и приведенными уравнениями, какъ указано выше, можно опредѣлить электролитическую емкость любого сосуда.

Практика выработала опредѣленную форму сосудовъ, удобную или для жидкостей съ большимъ удѣльнымъ сопротивленіемъ (фиг. 22; *a b* и *c*), или для жидкостей съ малымъ

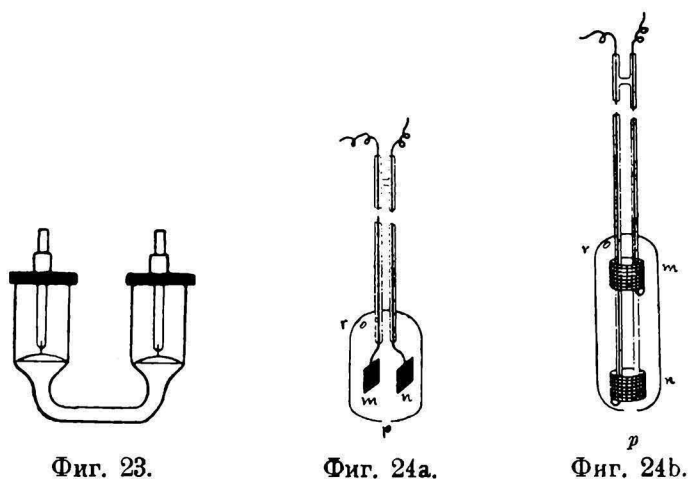


Фиг. 22а.

[Фиг. 22b.

Фиг. 22с.

удѣльнымъ сопротивленіемъ (фиг. 23). Наконецъ Кольраушъ предложилъ такъ называемые *погружаемые электроды*, (фиг. 24 *a* и *b*), для жидкостей съ большимъ и съ малымъ удѣльнымъ



Фиг. 23.

Фиг. 24а.

Фиг. 24b.

сопротивленіемъ; *m* и *n* (фиг. 24) суть платиновые платинированные электроды. *Погружаемые электроды* позволяютъ опредѣлять сопротивление жидкости въ любомъ сосудѣ.

лишь бы удалось настолько погрузить эти электроды, чтобы жидкость через нижнее отверстие  $p$  вытѣснила весь воздухъ изъ трубки, окружающей электроды; воздухъ выходитъ въ отверстие  $r$ .

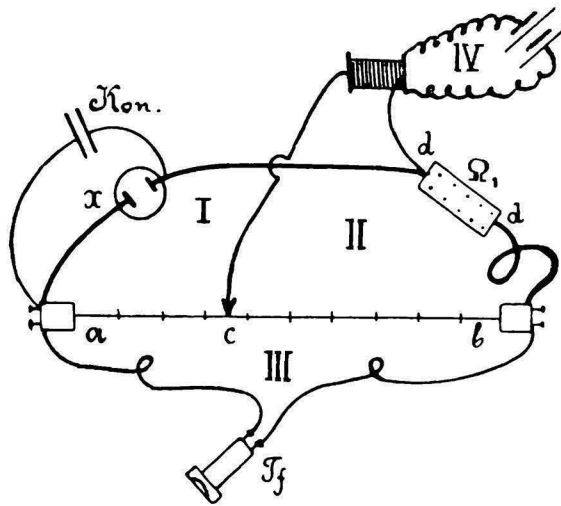
Наиболѣе распространенными въ лабораторной практикѣ теперь являются сосудъ Аррениуса (фиг. 22 *a*) и электроды Кольрауша (фиг. 24 *a* и *b*).

Изъ таблицы VIII видно, что наилучше проводящіе электролиты (напримѣръ, 31%  $\text{HNO}_3$ ) обладаютъ при 18° электропроводностью приблизительно въ миллионъ разъ меньшей, чѣмъ металлы, лучшіе проводники (Ag; Cu). Для полноты картины прибавимъ, что удѣльные электропроводности изоляторовъ суть величины порядка  $1 \cdot 10^{-14}$  и меньше, такова электропроводность обыкновенныхъ стеколъ; спеціальныя сорта стекла (напр., французскій cristal), а также большинство сортовъ каучука, гутаперчи и эбонита проводятъ еще хуже электричество и ихъ удѣльная электропроводность приближается къ величинѣ  $1 \cdot 10^{-16}$ . При этомъ нужно принять во вниманіе, что электропроводность изоляторовъ крайне рѣзко мѣняется отъ малѣйшихъ химическихъ примѣсей и физическихъ вліяній, напр., температуры, влажности воздуха <sup>1)</sup>.

§ 5. **Минимумъ звука въ телефонѣ при опредѣленіи электропроводности.** Какъ показала практика, при опредѣленіи электропроводности для улучшенія минимума выгодно располагать приборы такъ, какъ это указано на фиг. 25. Въ этомъ случаѣ при затиханіи телефона изъ законовъ Кирхгофа (какъ и въ случаѣ фиг. 19), вытекаетъ прежняя формула  $X = \frac{n}{1000-n} \Omega_1$ . На фиг. 25 имѣется новая часть системы, это проводникъ  $d$  Кон  $b$ , значеніе котораго станетъ яснымъ изъ нижеизложеннаго.

На отчетливость минимума телефона вліяетъ, какъ это уже указано въ примѣчаніи къ § 4, три причины: поляри-

<sup>1)</sup> Въ особенности послѣднее обстоятельство имѣетъ значеніе для стекла, поверхность котораго, какъ извѣстно, адсорбируетъ воду.



Фиг. 25.

зація електродовъ, самоіндукція проводниковъ магазина сопротивленія и электростатическая емкость проводниковъ и сосуда съ электролитомъ.

Устранить вліяніе поляризації на минимумъ телефона удається въ большинствѣ случаевъ примѣненіемъ платинированныхъ платиновыхъ электродовъ. Повышая число переѣнъ тока и уменьшая его силу, удається въ большинствѣ случаевъ вполнѣ элиминировать вліяніе поляризації. Въ исключительныхъ случаяхъ прибѣгаютъ къ предложенному Нернстомъ включенію въ цѣпь съ магазиномъ сопротивленія электролитического сосуда съ жидкостью такъ, чтобы поляризація этой жидкости уменьшала вліяніе поляризації жидкости на X. Конечно, при расчетѣ X должно принять во вниманіе сопротивленіе вновь включеннаго электролита.

Самоіндукція зависитъ почти исключительно отъ формы обмотки проволоки катушекъ въ магазинѣ сопротивленія. Ее уничтожаютъ бифилярной обмоткой.

Какъ разъ при бифилярной обмоткѣ, при которой двѣ системы проволокъ налегаютъ одна на другую, крайне увеличивается электрическая емкость проводниковъ. Изолированные проволоки, прилегающія одна къ другой, играютъ роль тонкихъ растянутыхъ пластинокъ конденсатора. Обѣ причины, которыя понижаютъ вліяніе поляризації, дѣлаютъ

болѣе замѣтнымъ вліяніе емкости проводниковъ, т. е. въ послѣднемъ случаѣ все болѣе и болѣе ступшевывается минимумъ при повышеніи числа перемѣнъ тока и возрастаніи сопротивленія проводниковъ. Такимъ образомъ при измѣреніи значительныхъ сопротивленій приходится прибѣгнуть къ параллельному включенію конденсатора *Кон* (см. фиг. 25). Опытно подбираютъ (имѣются въ продажѣ подобранныя емкости для данныхъ магазиновъ сопротивленія) емкость конденсатора и, включивъ его параллельно, какъ на фиг. 25 (или параллельно магазину сопротивленія, смотря по условіямъ опыта), регулируютъ разстояніе или величину пластинокъ конденсатора до тѣхъ поръ, пока минимумъ въ телефонѣ не станетъ болѣе или менѣе сноснымъ.

Прибавимъ, что сосудъ *X* — электроды и стеклянная стѣнки — при погруженіи его въ термостатъ съ проводящей жидкостью, представляетъ также конденсаторъ; вліяніе этого конденсатора устраняется тѣмъ же добавочнымъ конденсаторомъ *Кон*. (фиг. 25).

§ 6. **Эквивалентная электропроводность.** Во многихъ случаяхъ должно умѣть расчесть величину электропроводности, отнесенную къ одному эквиваленту вещества. Такъ какъ  $\eta$  эквивалентамъ электролита соотвѣтствуетъ  $\kappa$  электропроводности, то очевидно, что одному эквиваленту соотвѣтствуетъ  $\frac{\kappa}{\eta}$ ; эту величину обозначаютъ  $\Lambda$  и называютъ *эквивалентной электропроводностью*. Согласно опредѣленіямъ для  $\Lambda$  и  $\eta$  (см. § 2).

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta} = \frac{\kappa H \cdot v}{x} .$$

Очевидно, что  $\kappa$  приметъ численное значеніе  $\Lambda$  въ томъ случаѣ, когда  $\eta = 1$ , или отношеніе  $\frac{\kappa}{v} = H$ , т. е. величина  $\Lambda$  соотвѣтствуетъ той электропроводности, которая наблюдалась бы, если бы удалось всѣ проводящіе іоны одного эквивалента, при томъ состояніи диссоціаціи молекулы, которое соотвѣтствуетъ концентраціи  $\eta$ , сосредоточить въ одномъ кубическомъ сантиметрѣ.

УДУНТ  
(ИПБТ)

Изъ послѣдняго уравненія видно, что  $\Lambda$  будетъ постоянной величиной, если отношеніе  $\frac{x}{\eta}$  останется постояннымъ, т. е. удѣльная электропроводность будетъ измѣняться пропорціонально концентраціи. Изъ таблицы IX видно, что для всѣхъ электролитовъ  $\Lambda$  возрастаетъ съ уменьшеніемъ  $\eta$ , т. е. по мѣрѣ разбавленія раствора число проводящихъ элементовъ, приходящихся на одинъ эквивалентъ, возрастаетъ; какъ будетъ выяснено ниже такое увеличеніе эквивалентной электропроводности связано съ увеличеніемъ при разбавленіи степени электролитической диссоціаціи.

Опытно величина  $\Lambda$  можетъ быть измѣрена непосредственно: для этого нужно налить данный растворъ, заключающій одинъ граммъ-эквивалентъ изучаемаго вещества, въ сосудъ, противоположныя стѣнки котораго были бы два большихъ параллельныхъ электрода, находящихся на разстояніи одного сантиметра, и опредѣлить его электропроводность. Полученная величина окажется равной  $\Lambda$ . Въ данномъ случаѣ  $x = H$ ; обозначая черезъ  $v_1$  число кубич. сантиметровъ, въ которыхъ растворено  $H$  gr. вещества, получаемъ  $\eta = \frac{1}{v_1}$ . Согласно формулѣ (см. § 2) измѣренное сопротивление  $\Omega = \frac{1}{x} \frac{l}{f}$ ;  $v_1 = l \cdot f$  и  $l$  равно единицѣ <sup>1)</sup>, слѣдовательно  $\frac{1}{\Omega} = x v_1$ : подставляя значеніе  $v_1$ , получаемъ  $\frac{1}{\Omega} = \frac{x}{\eta} = \Lambda$ , т. е. наблюдаемая величина для электропроводности, въ данномъ случаѣ, численно равна эквивалентной электропроводности.

Приводимъ въ таблицѣ IX данныя для эквивалентной электропроводности нѣкоторыхъ водныхъ растворовъ.

---

<sup>1)</sup> Непроводящія стѣнки сосуда должны быть перпендикулярны въ стѣнкамъ-электродамъ.

Т а б л и ц а IX.

Эквивалентная электропроводности водных растворов по Кольраушу  
при 18°.

Концен. 1000 г.	KCl.	NaCl.	LiCl.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KNO <sub>3</sub> .	NaNO <sub>3</sub> .	AgNO <sub>3</sub> .	KClO <sub>3</sub> .	KC <sub>2</sub> O <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .
0,0001	129,5	109,7	100,7	133,5	124,7	103,7	115,5	120,2	100,0
0,0002	129,1	109,2	100,2	132,7	124,3	103,3	115,2	119,6	99,6
0,0005	128,3	108,5	99,3	130,8	123,6	102,5	114,5	118,7	98,9
0,001	127,6	107,8	98,5	129,0	122,9	101,8	114,0	117,8	98,3
0,002	126,6	106,7	97,4	126,3	122,0	100,7	113,0	116,7	97,5
0,005	124,6	104,8	95,5	121,9	120,1	98,9	111,0	114,7	95,7
0,01	122,5	102,8	93,6	117,4	118,1	97,1	108,7	112,6	94,0
0,02	120,0	100,2	91,1	111,8	115,2	95,0	105,6	109,9	91,5
0,03	118,3	98,3	89,2	107,8	113,0	93,8	103,3	107,5	89,9
0,05	115,9	95,9	86,7	102,5	110,0	91,4	100,1	104,3	87,7
0,1	111,9	92,5	82,9	95,9	104,4	87,4	94,7	99,1	83,8
0,2	107,7	88,2	78,2	88,9	99,6	82,3	88,1	93,4	79,2
0,3		85,2	75,2	84	94,9	79,1	83,8	90,1	76,1
0,5	102,3	80,9	70,7	78,7	89,7	74,2	77,8	85,4	71,6
1	98,2	74,4	63,2	71,8	80,4	66,0	67,8	—	63,4
2	92,6	64,8	53,1	—	69,4	54,5	55,8	—	51,4
3	88,3	56,3	45,3	—	—	46,0	48,1	—	40,9
4	—	49,2	39,0	—	—	39,1	42,3	—	32,0
5	—	42,7	38,3	—	—	—	37,8	—	29,6
7	—	—	22,9	—	—	—	30,2	—	13,5
10	—	—	11,3	—	—	—	—	—	—

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Таблица IX (продолжение).

**Эквивалентная электропроводность водных растворов по Кольраушу  
при 18°.**

Концентрация 1000 г.	$\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$	КОН.	NaOH.	HCl.	$\text{HNO}_3$	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\frac{1}{2}\text{SrN}_2\text{O}_6$
0,0001	120,5	110	113,3	—	—	—	—	—	—	82,5
0,0002	119,8	109	111,1	—	—	—	—	—	—	82,1
0,0005	118,3	108	106,8	—	—	—	—	—	—	81,1
0,001	116,9	107	101,6	(234)	(208)	(377)	(375)	361	41	80,1
0,002	115,0	105	93,4	(233)	(206)	376	374	351	30,2	78,5
0,005	111,3	101	81,5	230	203	373	371	330	20,0	75,8
0,01	107,7	98	72,2	228	200	370	368	308	14,3	72,8
0,02	103,3	94	63,0	225	197	367	364	286	10,4	69,1
0,03	100,5	91	57,4	222	194	364	361	272	8,35	66,5
0,05	96,8	87	51,4	219	190	360	357	253	6,48	62,3
0,1	92,2	82	45,0	213	183	351	350	225	4,60	56,7
0,2	86,7	76	39,2	206	178	342	340	214	3,24	50,0
0,3	83,0	71	35,5	203	176	336	334	210	2,65	46,0
0,5	77,6	65	30,8	197	172	327	324	205	2,01	40,2
1	70,3	55	25,8	184	160	301	310	198	1,32	30,9
2	60,3	40	20,1	160,8	131,4	254	258	183,0	0,80	—
3	52,3	30	(16,0)	140,6	108,0	215	220	166,8	0,54	—
4	—	23	—	122,2	86,8	181,5	186	151,4	0,39	—
5	—	19	—	105,8	69,0	152,2	156	135,0	0,285	—
7	—	12,5	—	77,2	43,6	106,2	109	105,5	0,154	—
10	—	7,3	—	44,8	20,2	64,4	65,4	70,0	0,049	—

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## Глава VI.

**Законы для скоростей движенія іоновъ.**

§ 1. **Физическое значеніе удѣльной электропроводности.** Примѣняя законъ Ома къ вышеупомянутому сосуду формы и величины кубическаго сантиметра, наполненному веществомъ удѣльной электропроводности  $\kappa$ , имѣемъ

$$A = \kappa \cdot V.$$

Теперь, если сила электрическаго поля будетъ равна единицѣ, т. е.  $V = 1$ , получаемъ

$$A = \kappa \text{ (при } V = 1\text{)}.$$

Отсюда выясняется физическое значеніе удѣльной электропроводности, какъ *количества электричества, протекающаго черезъ поперечный разрѣзъ проводника въ квадратный сантиметръ, при паденіи потенциала въ одинъ вольтъ на одинъ сантиметръ.*

Если бы сумма скоростей движенія катионовъ и анионовъ равнялась одному сантиметру въ секунду, тогда очевидно, что количество электричества, прошедшее черезъ поперечный разрѣзъ квадратнаго сантиметра, равнялось бы всему электричеству, находящемуся на іонахъ въ кубическомъ сантиметрѣ <sup>1)</sup>. При скоростяхъ движенія іоновъ  $u^+$  и  $u^-$ , количество прошедшаго электричества будетъ равно всему электричеству на іонахъ, умноженному на ихъ скорость, отсюда и изъ послѣдняго уравненія слѣдуетъ: *удѣльная электропроводность = колич. электрич., находящемуся на іонахъ въ кубич. сант.  $\times$  на сумму скоростей этихъ іоновъ.*

§ 2. **Скорость переноса іоновъ.** Благодаря условіямъ, введеннымъ въ § 1, скорость іоновъ  $u^+$  и  $u^-$  получаетъ опредѣленную дефинировку: *путь, пройденный іонами въ сантимет-*

<sup>1)</sup> Ибо всѣ іоны были бы удалены изъ кубическаго сант. раствора.

УДѢЛЪ  
УДУНТ  
(ИПЪТ)

раxъ въ секунду  $\left[ \frac{C}{S} \right]$  при силѣ электрическаго поля въ одинъ вольтъ.

Очевидно, т. к. сила тока возрастаетъ пропорціонально паденію потенціала, то скорость движенія іоновъ въ общемъ величина пропорціональная силѣ электрическаго поля. При силѣ поля  $V$ , скорость катиона будетъ  $Vu^+$  и скорость аниона будетъ  $V\bar{u}$ .

§ 3. **Количество электричества въ электролитѣ на іонахъ, обуславливающее электропроводность** Въ электрически-нейтральномъ растворѣ количество положительнаго и отрицательнаго электричества должно быть одно и то же; если всѣ  $\eta$  граммъ-эквивалентовъ, находящіеся въ кубич. сант., были бы разложены на іоны, оно должно быть  $\eta F$  кулоновъ положительнаго электричества и столько же отрицательнаго. Согласно теоріи электролитической диссоціаціи разложена на іоны только нѣкоторая доля  $\alpha$ , такимъ образомъ количество отрицательнаго или положительнаго электричества будетъ  $\alpha\eta F$ .

§ 4 **Основное уравненіе для электропроводности.** Подставляя въ заключительное уравненіе § 1 соотвѣтствующія величины, т. е. вмѣсто количества электричества  $\alpha\eta F$ , а вмѣсто скорости  $u^+$  и  $\bar{u}$  получаемъ <sup>1)</sup>

$$x = \alpha\eta F (u^+ + \bar{u}) \text{ уравн. № 1.}$$

Это уравненіе даетъ возможность вывести всѣ законы для переноса іоновъ.

§ 5. **Законъ Кольрауша—Гитторфа.** Переносъ  $\eta$  въ лѣвую часть равенства и замѣняя  $\frac{x}{\eta} = \Lambda$  т. е. эквивалентной электропроводностью получаемъ

$$\Lambda = \alpha F (u^+ + \bar{u}) \text{ уравн. № 2.}$$

<sup>1)</sup> Не  $2\alpha\eta F$ , т. к. сила тона опредѣляется, какъ движеніе одного (положительнаго) электричества.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Разсматривая въ таблицѣ IX величины для эквивалентной электропроводности, можно замѣтить, что по мѣрѣ разбавленія раствора онѣ возрастаютъ, постепенно приближаясь къ нѣкоторой постоянной наибольшей величинѣ. Эта постоянная наибольшая величина эквивалентной электропроводности каждаго электролита получила названіе максимальной эквивалентной электропроводности и ее обозначаютъ черезъ  $\Lambda_{\infty}$ .

Въ правой части уравн. № 2 случаю  $\Lambda_{\infty}$  должно соотвѣтствовать вполнѣ опредѣленное значеніе  $\alpha$  и притомъ наибольшее изъ всѣхъ возможныхъ его значеній, а т. к.  $\alpha$  выражаетъ долю электролитически диссоціированныхъ молекулъ, очевидно, что наибольшее его значеніе будетъ въ томъ случаѣ, когда всѣ молекулы, находящіяся въ кубическомъ сантиметрѣ, будутъ электролитически диссоціированными, т. е.  $\alpha$  будетъ равна единицѣ; подставляя послѣднее значеніе для  $\alpha$  въ уравненіе № 2, получаемъ

$$\Lambda_{\infty} = F (u^{+} + u^{-}) \text{ уравн. № 2 bis.}$$

Обозначая  $Fu^{+}$  и  $Fu^{-}$  черезъ  $\bar{U}^{+}$  и  $\bar{U}^{-}$  получаемъ

$$\Lambda_{\infty} = \bar{U}^{+} + \bar{U}^{-} \text{ уравн. № 3.}$$

Величины  $\bar{U}^{+}$  и  $\bar{U}^{-}$ , согласно терминологіи Кольрауша, которую мы будемъ примѣнять, носятъ названіе *подвижностей іоновъ*<sup>1)</sup>. Уравненіе № 3 представляетъ законъ Кольрауша—Гитторфа и читается: *максимальная эквивалентная электропроводность равна суммѣ подвижностей іоновъ*.

Очевидно, что согласно предыдущимъ выводамъ (см. гл. IV, § 4) и опредѣленію величины  $\bar{U}^{+}$  и  $\bar{U}^{-}$  слѣдуетъ

$$\frac{\bar{U}^{+}}{\bar{U}^{-}} = \frac{u^{+}}{u^{-}} = \frac{n}{1-n} \text{ отсюда } \bar{U}^{+} = n\Lambda_{\infty}; \quad \bar{U}^{-} = (1-n)\Lambda_{\infty}.$$

<sup>1)</sup> Нѣкоторые англійскіе и нѣмецкіе авторы терминъ подвижность (mobility, Beweglichkeit) примѣняютъ для обозначенія скорости іона величины же  $\bar{U}^{+}$  и  $\bar{U}^{-}$  называютъ *электропроводностью іоновъ* (Ionic Conductivity, Jonenleitfähigkeit).

Въ таблицѣ X собраны подвижности іоновъ, вычисленныя изъ максимальной электропроводности различныхъ солей ( $\Lambda_{\infty}$ ) экстраполяціей данныхъ для электропроводности крайне разбавленныхъ растворовъ<sup>1)</sup>.

Т а б л и ц а X.  
Подвижности іоновъ при 18°.

К а т і о н ы.		А н и о н ы.	
Название іона.	Число для его подвижности.	Название іона.	Число для его подвижности.
K	65,3	Cl	65,9
Na	44,4	J	66,7
Li	35,5	NO <sub>3</sub>	60,8
NH <sub>4</sub>	64,2	ClO <sub>3</sub>	56,2
Ag	55,7	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	33,7
$\frac{1}{2}$ Ba	57,3	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub>	70,0
$\frac{1}{2}$ Sr	54,0	$\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	63,0
$\frac{1}{2}$ Ca	53,0	OH	174
$\frac{1}{2}$ Mg	49,0	$\frac{1}{4}$ FeCy <sub>6</sub>	90
$\frac{1}{2}$ Zn	47,5	$\frac{1}{3}$ CoCy <sub>6</sub>	81,3
$\frac{1}{2}$ Cu	49,0		
H	318		

<sup>1)</sup> Взяты среднія изъ величинъ подвижностей для отдѣльныхъ іоновъ полученныхъ для разныхъ солей, напримѣръ іона K<sup>+</sup> изъ KCl; KNO<sub>3</sub>; KJ;  $\frac{1}{2}$ K<sub>2</sub>JO<sub>4</sub>; KClO<sub>3</sub> и т. д.

Въ таблицѣ XI приведены: въ столбцѣ  $\Lambda$  для 0,0001  $n$  величины эквивалентной электропроводности, измеренныя для 0,0001 нормального раствора, въ столбцѣ  $\bar{U} + \bar{U}$  сумма подвижностей для катиона и аниона, взятая изъ табл. X.

Т а б л и ц а X I.

Эквивалентная электропроводность очень разбавленныхъ растворовъ при 18° ( $\Lambda_{\infty}$ ).

Формула.	$\Lambda$ для 0,0001 $n$ .	$\bar{U} + \bar{U} =$ $= \Lambda_{\infty}$ .	Формула.	$\Lambda$ для 0,0001 $n$ .	$\bar{U} + \bar{U} =$ $= \Lambda_{\infty}$ .
KCl	129,5	131,2	$\frac{1}{2}$ Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100,9	105,5
NaCl	109,7	110,3	$\frac{1}{2}$ BaCl <sub>2</sub>	120,5	123,2
LiCl	100,7	101,4	$\frac{1}{2}$ ZnCl <sub>2</sub>	110,0	113,4
NH <sub>4</sub> Cl	129,2	130,1	$\frac{1}{2}$ BaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	117,2	118,1
KJ	130,3	132,0	$\frac{1}{2}$ MgSO <sub>4</sub>	110,4	119,0
KNO <sub>3</sub>	124,7	126,1	$\frac{1}{2}$ ZnSO <sub>4</sub>	109,3	117,5
NaNO <sub>3</sub>	103,7	105,2	$\frac{1}{2}$ CuSO <sub>4</sub>	113,3	119,0
AgNO <sub>3</sub>	115,5	116,5	$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	125,0	128,3
KClO <sub>3</sub>	120,2	121,5	$\frac{1}{2}$ SrCl <sub>2</sub>	118,7	119,9
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	100,0	99,0	$\frac{1}{2}$ CaCl <sub>2</sub>	115,2	118,9
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	76,8	78,1	$\frac{1}{2}$ SrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	112,0	114,8
$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	133,5	135,3	$\frac{1}{2}$ SrC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	82,5	87,7
$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110,5	114,4	$\frac{1}{3}$ K <sub>3</sub> CoCy <sub>6</sub>	146,7	146,6

Сравнивая данныя для  $\bar{U} + \bar{U} = \Lambda_{\infty}$  съ данными  $\Lambda$  для 0,0001

растворовъ <sup>1)</sup>, можно убѣдиться, что почти для всѣхъ солей обѣ величины мало отличаются. Прежде всего, какъ то и нужно было ожидать, всѣ величины для  $\Lambda$  немного меньше величинъ для  $\Lambda_{\infty}$ . Для большинства сульфатовъ и для нѣкоторыхъ ацетатовъ наблюдаются замѣтныя отклоненія въ ту же сторону. Эти отклоненія легко объясняются, если взглянуть на таблицу IX, ибо видно, что данныя для сульфатовъ ( $\text{CuSO}_4$ ) и ацетатовъ ( $1/2\text{Sr}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ) показываютъ еще значительныя измѣненія  $\Lambda$  вблизи 0,0001 нормальнаго раствора и слѣдовательно еще далеки отъ  $\Lambda_{\infty}$ .

Расхожденіе данныхъ для сульфатовъ и въ особенности для нѣкоторыхъ многоэквивалентныхъ солей, вычисленныхъ по числамъ переноса <sup>2)</sup> и опытно находимыхъ, заставляло первое время предполагать, что законъ Кольрауша — Гитторфа примѣнимъ только къ одноэквивалентнымъ солямъ. Гитторфъ, на примѣръ, для  $1/4\text{K}_4\text{FeCu}_6$  получилъ для катиона число переноса равное 0,518. Отсюда  $\Lambda_{\infty}$  для желтой соли вычисляется равнымъ  $\frac{65,3}{0,518} = 126$ ; а величина, найденная даже для 0,0001 нормальнаго раствора, достигала 150. Такимъ образомъ имѣлся случай полнаго несогласія, ибо найденная электропроводность была больше вычисленной.

В. А. Кистяковскимъ было дано объясненіе этимъ отступленіямъ и было показано, что при изученіи надлежаще раз-

<sup>1)</sup> Казалось естественнѣе было бы сравнивать величины для  $\Lambda_{\infty}$  съ данными для еще болѣе разбавленныхъ растворовъ. Последнее не сдѣлано, ибо  $x$  такихъ растворовъ очень мала; благодаря этому возможная ошибка въ опредѣленіи  $x$  значительно возрастаетъ, пропорціонально возрастаетъ и ошибка для  $\Lambda$ . Для отдѣльныхъ солей ошибка опыта можетъ достигнуть такихъ величинъ, что кажущееся несогласіе превзойдетъ даже законныя отступленія величинъ второго и третьяго столбца таблицы XI.

<sup>2)</sup> Приведемъ примѣръ расчета  $\Lambda_{\infty}$  для  $1/2\text{CuSO}_4$ . Число переноса для аниона соли  $\text{CuSO}_4$  найдено 0,588, слѣдовательно для іона мѣди 0,412.

По формулѣ  $\Lambda_{\infty} = \frac{U^+}{n}$  вычисляемъ ( $U^+ = 49$ ), т. е.  $\Lambda_{\infty} = 119,0$ ; на опытѣ электропроводность 0,0001 раствора мѣднаго купороса найдена 113,3.

УДУНТ  
(ИПБТ)

бавленныхъ растворовъ многоэквивалентныхъ солей законъ Кольрауша—Гитторфа къ нимъ также примѣнимъ.

Причина возможныхъ отступленийъ лежитъ въ постепенности отдѣленія іоновъ въ многоэквивалентныхъ молекулахъ: на примѣръ,  $H_2SO_4$  сначала диссоциируетъ съ образованіемъ іона  $H^+$  и  $HSO_4^-$  и только при достаточномъ разбавленіи іонъ  $HSO_4^-$  распадается на іоны  $H^+$  и  $SO_4^{--}$ . Подобно этому и соль  $K_4FeCy_6$  можетъ образовать іоны  $K^+$  и  $K_3FeCy_6^-$ ;  $2K^+$  и  $K_2FeCy_6^{--}$  и т. п., а ея двойная молекула  $(K_4FeCy_6)_2$  образуетъ іоны типа  $K_8FeCy_6^{4(+)}$  и  $FeCy_6^{4(-)}$ . Послѣдній типъ іонизаціи является, по всей вѣроятности, причиной увеличенія числа переноса для іона калия въ концентрированномъ растворѣ. Очевидно, что въ очень разбавленныхъ растворахъ всѣ аномаліи должны исчезнуть. Изученіе разбавленныхъ растворовъ желтой соли и другихъ многоэквивалентныхъ солей привело въ общемъ къ подтвержденію закона; какъ примѣръ <sup>1)</sup>, можно привести числа для  $1/3 K_3CoCy_6$ , включенныя въ таблицу IX и X.

Такимъ образомъ законъ Кольрауша—Гитторфа является универсальнымъ для всѣхъ электролитовъ.

При опубликованіи своего закона Кольраушъ полагалъ, что этотъ законъ примѣнимъ ко всѣмъ концентраціямъ одноэквивалентныхъ солей въ формѣ

$$\Lambda_n = \bar{U}_n^+ + \bar{U}_n^-$$

гдѣ  $n$  обозначаетъ, что данныя для  $\bar{U}^+$  и  $\bar{U}^-$  всѣхъ солей должны быть отнесены къ одной и той же концентраціи. Сравнивая послѣднее уравненіе съ современнымъ уравне-

<sup>1)</sup> Числа для другихъ многоэквивалентныхъ солей не включены въ таблицу. Свѣточувствительность разбавленныхъ растворовъ  $K_4FeCy_6$  и  $K_3FeCy_6$ , сравнительная разлагаемость такихъ солей какъ  $Ag_3Cr(C_2O_4)_6$  и т. п. оказывали замѣтное вліяніе на результаты сдѣланныхъ опредѣленій.

ніемъ для концентраціи  $n$ , вытекающимъ изъ ур. № 2

$$\Lambda_n = \alpha_n (\bar{U} + \bar{U})$$

получимъ, что  $\bar{U}_n^+$  и  $\bar{U}_n^-$  будутъ только въ томъ случаѣ одинаковы для разныхъ солей, если  $\alpha_n$  т. е. степень электролитической диссоціаціи при равныхъ  $n$ , а слѣдовательно и при равныхъ  $\eta$  окажется одинаковой. Послѣднее имѣетъ мѣсто съ извѣстнымъ приближеніемъ для одноэквивалентныхъ солей одной и той же кислоты.

Уравненіе  $\Lambda_n = \alpha_n (\bar{U} + \bar{U})$ , позволяющее вычислять, при знаніи степени электролитической диссоціаціи  $\alpha_n$ , любую эквивалентную электропроводность, носить названіе закона Оствальда.

§ 6. **Правило Арреніуса.** Сравнивая уравненія № 2 и № 2 bis, получаемъ

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

т. е. *степень электролитической диссоціаціи равна эквивалентной электропроводности, дѣленной на максимальную эквивалентную электропроводность.* Это правило для вычисленія степени іонизаціи было дано въ 1884 году Сванте Арреніусомъ, создавшимъ теорію электролитической диссоціаціи.

Очевидно, что это правило имѣетъ мѣсто только въ томъ случаѣ, если  $\bar{U}^+$  и  $\bar{U}^-$  остаются тѣми же величинами какъ въ растворѣ, для котораго берется величина  $\Lambda$ , такъ и въ очень разбавленномъ растворѣ, для котораго взята величина  $\Lambda_\infty$ .

§ 7. **Численныя значенія для скоростей переноса іоновъ.** Зная величины  $\bar{U}^+$  и  $\bar{U}^-$ , пользуясь уравненіями  $\bar{U}^+ = F u^+$  и  $\bar{U}^- = F u^-$ , можно вычислить значенія для отдѣльныхъ  $u^+$  и  $u^-$ . Наибольшей скоростью обладаетъ іонъ водорода; она вычисляется для 18° (табл. X) равной  $\frac{318}{96540}$ , т. е. въ 33  $\mu$  въ секунду <sup>1)</sup>;

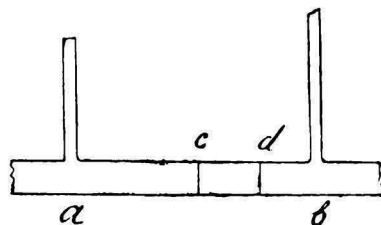
<sup>1)</sup>  $\mu$  — микронъ, онъ равенъ одной десятитысячной сантиметра.

НВ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

скорость іона гидроксила ( $\text{HO}^-$ ) вычисляется равной  $18 \mu$ ; скорость остальных іоновъ меньше и въ среднемъ близка къ  $6 \mu$  въ секунду.

§ 8. **Методъ Лоджа для опредѣленія скоростей переноса іоновъ.** Лоджъ въ 1886 г. указалъ, что скорость переноса іоновъ можетъ быть измѣрена непосредственно наблюдениемъ перемѣщенія границы однородности двухъ электролитовъ.

Представимъ себѣ приборъ, конструированный подобно изображенному на фиг. 18. Трубка  $ab$  въ новомъ приборѣ, въ отличіе отъ прежняго, будетъ въ нѣсколько миллиметровъ въ діаметрѣ (изобр. на фиг. 26). Эта трубка наполнена зажелатинированнымъ растворомъ какой-либо соли, слегка окрашеннымъ щелочнымъ растворомъ феноль-фталейна. Боковые сосуды (фиг. 18) наполнены разбавленнымъ растворомъ соляной кислоты. Гальваническій токъ идетъ въ направленіи отъ  $a$  къ  $b$  (фиг. 26). Если вѣрно предположеніе, что іоны водорода перемѣщаются въ



Фиг. 26.

направленіи тока, тогда они при электролизѣ войдутъ черезъ нѣкоторый промежутокъ времени въ трубку  $ab$  и будутъ, нейтрализуя растворъ, уничтожать щелочную окраску феноль-фталейна. Въ отсчитанный моментъ времени граница однородности, т. е. граница окраски будетъ въ положеніи  $c$ , черезъ  $t$  секундъ въ положеніи  $d$ , такимъ образомъ іоны водорода за время  $t$  прошли путь  $cd$ , обозначимъ его  $z$ . Чтобы вычислить дѣйствительную скорость переноса іона, необходимо еще принять во вниманіе паденіе потенциала вдоль  $cd$  (см. § 2). Для опредѣленія послѣдней величины, если считать это паденіе потенциала во всей трубкѣ  $ab$  равномернымъ, можетъ служить электрометръ, соединенный съ трубкой  $ab$  электродами, погруженными въ отведенныя кверху трубки. Если измѣренія, произведенныя электрометромъ, покажутъ, что сила гальваническаго поля остается постоянной и равной  $V$ , тогда, согласно § 2, допуская, что

при полной электролитической диссоциации ионы движутся и на границѣ однородности такъ же, какъ внутри электролита, получаемъ

$$u^+ = \frac{z}{V.t}.$$

Производя измѣренія перемѣщенія границы однородности, Лоджъ нашелъ для скорости переноса іона водорода величины, колеблющіяся отъ 24  $\mu$  до 29  $\mu$ , т. е. близкія къ выше вычисленной величинѣ 33  $\mu$ . Въ опытахъ Лоджа соляная кислота не удовлетворяла требованію полной электролитической диссоциации, а потому при вычисленіи теоретическаго значенія величины  $u_n^+$  должно брать подвижность іона водорода для соответствующей концентраціи (см. ниже § 10). Для 0,1 нормального раствора соляной кислоты  $U_n^+$  равно 296, отсюда  $u_n^+$  вычисляется близкимъ къ 32  $\mu$ . Однако и это число еще значительно больше найденнаго Лоджемъ. Это отступленіе объясняется двумя причинами: во-первыхъ, электрическимъ эндосмосомъ, который хотя и въ слабой степени, но все же замѣтно совершается сквозь зажелатинированные растворы, такъ какъ желатина играетъ роль пористой перегородки; а во-вторыхъ, неоднородностью паденія потенциала вдоль трубки  $ab$ , постоянно нарушаемой измѣненіемъ электропроводности вдоль этой трубки въ связи съ химической реакціей іоновъ водорода съ іонами гидроксила.

Методъ Лоджа былъ усовершенствованъ Whetham. Приборъ, въ которомъ производились измѣренія, изображенъ на фиг. 27. Отвѣсная трубка  $ab$  описываемаго прибора соответствуетъ горизонтальной трубкѣ  $ab$  прибора Лоджа. Whetham не желатинировалъ свои растворы, а осторожно наслаивалъ болѣе легкій безцвѣтный растворъ  $cb$  на окрашенный растворъ  $ca$ . При прохожденіи тока можно было измѣрять скорость переноса іона по перемѣщенію границы окраски  $c$ .

Электропроводность примѣняемыхъ растворовъ—безцвѣтнаго и окрашеннаго—была по возможности одинаковой. Зная

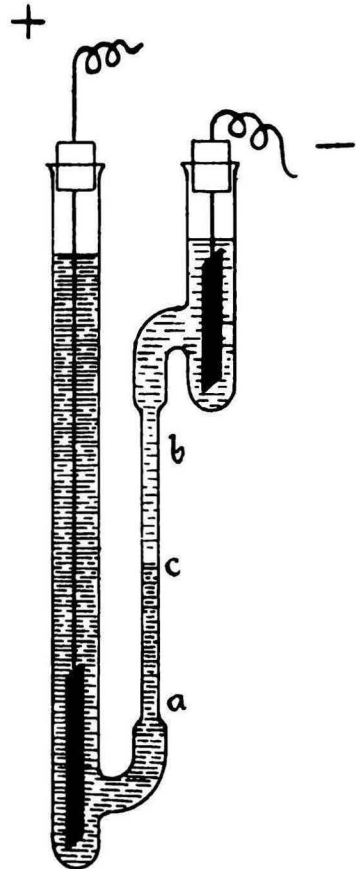
УДУНТ  
(ИПБТ)

силу тока  $A$ , удѣльную электропроводность  $x$  и поперечное сѣчение трубки  $f$ , Whetham вычислялъ (см. § 2, гл. V) силу электрическаго поля по уравненію

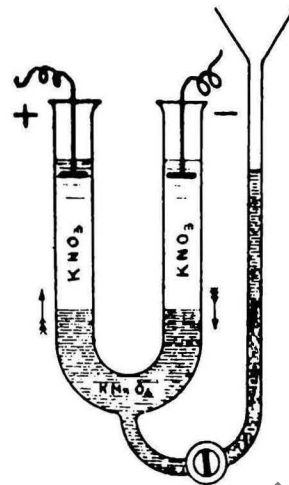
$$\frac{V}{l} = \frac{A}{x \cdot f}$$

Опытныя данныя Whetham лучше согласуются съ теоретическими, чѣмъ данныя Лоджа, однако онѣ еще далеки отъ тѣхъ истинныхъ скоростей переноса іоновъ, которыя научились опредѣлять только послѣ теоретическаго освѣщенія вопроса о перемѣщеніи границы однородности двухъ электролитовъ, изложеннаго въ § 10.

§ 9. **Приборъ Нернста для демонстраціи явленія переноса іоновъ.** Чтобы закончить качественную сторону вопроса о движеніи іоновъ, опишемъ приборъ Нернста, служащій для демонстраціи этого явленія. Въ растворъ азотнокислаго калия, находящійся въ  $V$ -образномъ сосудѣ (фиг. 28), осторожно приливаютъ снизу, черезъ отводную трубку съ краномъ и воронкой, растворъ марганцовокислаго калия. Для удачи опыта, при нормальномъ растворѣ  $KMnO_4$ , должно брать растворъ  $KNO_3$  на 10% концентрированнѣе; а для того, чтобы сдѣлать растворъ  $KMnO_4$  тяжелѣе раствора  $KNO_3$ , къ нему прибавляютъ карбамида. При замыканіи тока въ направленіи, соответствующемъ знакамъ плюсь и минусъ на фиг. 28, граница окраски перемѣщается въ направленіи стрѣлокъ.



Фиг. 27.



Фиг. 28.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

§ 10. Теорія перемѣщенія границы однородности электролитовъ при электролизѣ. Остановимся на томъ случаѣ движенія границы однородности двухъ электролитовъ, когда послѣдняя обуславливается только разными іонами одного и того же знака для электрическаго заряда, на примѣръ, такими границами будутъ:  $KCl | LiCl$  или  $KCl | K_2H_3O_2$ . Этотъ случай, какъ видно изъ предыдущаго, соотвѣтствуетъ явленію, изучаемому при опредѣленіи скоростей переноса іоновъ методомъ Лоджа.

При полной электролитической диссоціаціи обѣихъ пограничныхъ солей, перемѣщеніе границы однородности будетъ соотвѣтствовать кажущимся скоростямъ движенія іоновъ, т. е. въ первомъ случаѣ  $K^+$  и  $Li^+$ , во второмъ случаѣ  $Cl^-$  и  $C_2H_3O_2^-$ . Обозначимъ линейное перемѣщеніе границы однородности за время  $dt$  черезъ  $dL$ , слѣдовательно скорость этого перемѣщенія будетъ  $\frac{dL}{dt}$ . Обозначимъ паденіе потенциала со стороны перваго и втораго раствора черезъ  $dV_1$  и  $dV_2$  на разстояніи  $dl$  въ ту и другую сторону отъ границы, тогда сила электрическаго поля будетъ  $\frac{dV_1}{dl}$  и соотвѣтственно  $\frac{dV_2}{dl}$ .

Остановимся на примѣрѣ, когда граница однородности будетъ обусловлена разными катионами <sup>1)</sup>. Если предположить, что на границѣ однородности никакія новыя силы на іоны не дѣйствуютъ, тогда должно принять, при полной электролитической диссоціаціи, что на границѣ однородности іоны переносятся токомъ такъ же, какъ и внутри раствора, т. е. согласно § 2

$$\frac{dL}{dt} = u_1^+ \frac{dV_1}{dl} ; \frac{dL}{dt} = u_2^+ \frac{dV_2}{dl}$$

<sup>1)</sup> Всѣ дальнѣйшіе выводы примѣнимы и для случаевъ съ разными аніонами, только вмѣсто  $u^+$  во всѣхъ уравненіяхъ должно подставить  $u^-$ ; а также помнить, что направленіе границы перемѣщенія однородности для аніоновъ обратное направленію перемѣщенія катионовъ.

Очевидно, что скорость  $\frac{dL}{dt}$  должна быть одной и той же какъ со стороны перваго, такъ и со стороны второго раствора, какъ отнесенная къ одной и той же раздѣляющей ихъ поверхности, т. е.  $u_1 \frac{dV_1}{dt} = u_2 \frac{dV_2}{dt}$  уравн. № 4.

При неполной электролитической диссоціаціи, перемѣщеніе границы однородности соотвѣтствуетъ перемѣщенію всѣхъ молекулъ электролита, какъ диссоціированныхъ, такъ и не диссоціированныхъ. Механизмъ процесса должно себѣ представлять слѣдующимъ образомъ: послѣ ухажденія іоновъ (при степени электролитической диссоціаціи  $\alpha$ ), остающіяся молекулы  $(1 - \alpha)$  ионизируютъ, и затѣмъ образующіеся іоны переносятся токомъ. Въ объемѣ  $dL$  (при поперечномъ сѣченіи  $f = 1$ ) будетъ заключаться  $\eta dL$  электролита; чтобы совершилось перемѣщеніе границы на  $dL$ , необходимо, чтобы всѣ эти  $\eta dL$  были перенесены токомъ, т. е. чтобы прошло  $\eta FdL$  кулоновъ электричества. Количество положительнаго электричества, перенесенное катионами (см. § 7 и § 2) за время  $dt$ , при прежней силѣ электрическаго поля  $\frac{dV}{dl}$  будетъ

$$\alpha \eta F u \frac{dV}{dl} dt$$

кулоновъ электричества. Эта работа гальваническаго тока, согласно сказанному, должна быть равной  $\eta F dL$ , слѣдовательно

$$\eta F dL = \alpha \eta F u \frac{dV}{dl} dt$$

При электролитической диссоціаціи перваго раствора  $\alpha_1$  и второго  $\alpha_2$ , изъ послѣдняго уравненія получается для двухъ пограничныхъ растворовъ

$$\left. \begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= \alpha_1 u_1 \frac{dV_1}{dl} \\ \frac{dL}{dt} &= \alpha_2 u_2 \frac{dV_2}{dl} \end{aligned} \right\} \text{уравн. № 5.}$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Обозначая плотность тока черезъ  $A$ —одинаковую съ обѣихъ сторонъ границы однородности, при правильныхъ цилиндрическихъ сосудахъ—и удѣльную электропроводность черезъ  $\kappa_1$  и соотвѣтственно  $\kappa_2$  согласно закону Ома и уравн. № 1 имѣемъ

$$\left. \begin{aligned} A &= \kappa_1 \frac{dV_1}{dt} \\ A &= \kappa_2 \frac{dV_2}{dt} \end{aligned} \right\} \text{уравн. № 6.}$$

$$\left. \begin{aligned} \kappa_1 &= \alpha_1 \eta_1 F (u_1^+ + u^-) \\ \kappa_2 &= \alpha_2 \eta_2 F (u_2^+ + u^-) \end{aligned} \right\} \text{уравн. № 7.}$$

Изъ уравненій № 5, № 6 и № 7, равно какъ и изъ уравн. № 4, № 6 и № 7 (при  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  равныхъ единицѣ) выводится одно и тоже слѣдствіе

$$\frac{u_1^+}{u_1^+ + u^-} : \frac{u_2^+}{u_2^+ + u^-} = \eta_1 : \eta_2.$$

Величины лѣвой части пропорціи соотвѣтствуютъ числамъ переноса для катиона, обозначая ихъ черезъ  $n_1$  и  $n_2$ , получаемъ

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \text{ уравн. № 8.}$$

Впервые уравненіе № 8 было выведено Кольраушемъ, оно читается: *перемѣщеніе границы однородности двухъ электролитовъ будетъ совершаться подѣ влияніемъ тока безъ нарушенія первоначальныхъ концентрацій только въ томъ случаѣ, если послѣднія относятся одна къ другой, какъ числа переноса необщихъ іоновъ.*

При отсутствіи этого условія могутъ наступить два явленія: или можетъ уничтожиться рѣзко выраженная граница однородности, или произойдетъ временный разрывъ стаціонарности съ измѣненіемъ первоначальной концентрации, съ той стороны границы, откуда она уходитъ.

Если наслоить два раствора одинъ на другой, тогда въ обычныхъ условіяхъ граница однородности постепенно рас-

плывается въ силу явленій диффузіи. При неодинаковыхъ скоростяхъ іоновъ этому явленію противодѣйствуютъ электрическія силы, развивающіяся между двумя смежными растворами, ибо болѣе быстрый іонъ, унося съ собой электрическій зарядъ, тѣмъ самымъ наэлектризовываетъ своимъ зарядомъ тѣ слои раствора, изъ которыхъ еще не успѣлъ уйти, соотвѣтствующій по знаку, медленно перемѣщающійся іонъ. Очевидно, прійдя на помощь гальваническимъ токомъ этому быстрому іону, тѣмъ самымъ мы будемъ способствовать выработкѣ рѣзко выраженной границы однородности. Иными словами: *образованіе устойчивой границы однородности при электролизѣ можно ожидать только въ томъ случаѣ, когда впереди ея (въ направленіи перемѣщенія) движется іонъ съ большей скоростью, т. е. на границѣ двухъ разныхъ катионовъ, для устойчивости границы, токъ долженъ итти изъ раствора съ медленно движущимся въ растворъ съ быстро движущимся катиономъ, а на границѣ разныхъ аніоновъ—наоборотъ.*

Формулированное выше слѣдствіе изъ механическаго представленія о процессѣ переноса іоновъ раньше его теоретическаго обоснованія <sup>1)</sup> было подмѣчено при экспериментальномъ изученіи электролиза наслоенныхъ электролитовъ и вполне точно описано Массономъ. Steele въ 1902 году тщательными опытными изслѣдованіями провѣрилъ его примѣнимость ко всевозможнымъ комбинаціямъ наслоенныхъ электролитовъ.

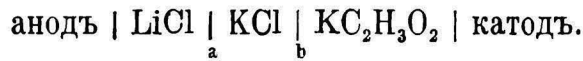
Остановимся теперь на изученіи того случая, когда граница однородности двухъ электролитовъ съ однимъ общимъ іономъ не удовлетворяетъ требованіямъ уравн. № 8, тогда, согласно уравненіямъ № 5, № 6, и № 7, для такой границы, опять-таки при разныхъ катионахъ, имѣемъ

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{n_1}{\eta_1} \frac{A}{F}; \quad \frac{dL_2}{dt} = \frac{n_2}{\eta_2} \frac{A}{F} \text{ уравн. № 9.}$$

При электролизѣ, когда вырабатывается опредѣленная граница однородности, должно произойти выравниваніе величинъ

<sup>1)</sup> Полная математическая теорія устойчивости границы двухъ электролитовъ дана Веберомъ въ Извѣстіяхъ Берлинской Акад. Наукъ.

$\frac{dL_1}{dt}$  и  $\frac{dL_2}{dt}$ . Въ уравненіяхъ № 9 единственныя величины, которыя могутъ измѣниться, это  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , т. е. концентрации растворовъ. Согласно теоріи переноса іоновъ, въ вполнѣ однородной средѣ при прохожденіи тока никакихъ измѣненій концентрацій произойти не можетъ, т. е. впереди границы однородности, въ томъ раіонѣ, куда она еще не дошла, измѣненій концентрации не можетъ быть. Всѣ измѣненія концентрации произойдутъ въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ раньше эта граница находилась и отъ которыхъ она ушла. Для фиксаціи вниманія остановимся на примѣрѣ:



Предположимъ, что въ мѣстахъ  $a$  и  $b$  выработалась при электролизѣ ясная граница однородности, тогда при продолженіи электролиза концентрація раствора KCl будетъ оставаться строго постоянной вплотную до самыхъ границъ однородности  $a$  и  $b$ , растворы же LiCl и  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  при электролизѣ подгоняютъ у границы однородности свои концентрации такъ, что у каждой границы  $\frac{dL_1}{dt}$  сдѣлается равнымъ  $\frac{dL_2}{dt}$ .

Изъ того обстоятельства, что  $\eta$  раствора хлористаго калия остается постояннымъ вплотную до границы однородности, слѣдуетъ постоянство  $\kappa$  (и  $\frac{dV}{dl}$ ). Величины  $\kappa$  и  $A$  можно опредѣлить, измѣривъ предварительно удѣльную электропроводность взятаго раствора и поперечный разрѣзъ сосуда, а во время опыта—силу тока, тогда вычисляется (ур. № 6)

$$\frac{dV}{dl} = \frac{A}{\kappa}$$

Зная послѣднюю величину, опредѣливъ опытно  $\frac{dL_a}{dt}$  и  $\frac{dL_b}{dt}$ , т. е. скорости перемѣщенія границъ однородности  $a$  и  $b$ , обусловленныя движеніемъ катиона ( $\bar{K}$ ) и аниона ( $\bar{Cl}$ ), пользуясь выше приведеннымъ уравненіемъ № 5, для катиона получаемъ

$$\frac{dL_a}{dt} = \alpha u \frac{dV}{dl}$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

и для аніона

$$\frac{dL_b}{dt} = \alpha u^- \frac{dV}{dt}$$

или, замѣняя  $\frac{dV}{dt}$  его значеніемъ, получаемъ

$$\alpha u^+ = \frac{dL_a}{dt} \frac{x}{A}; \quad \alpha u^- = \frac{dL_b}{dt} \frac{x}{A} \quad \text{уравн. № 10.}$$

Величины  $\alpha u^+$  и  $\alpha u^-$  мы будемъ называть въ дальнѣйшемъ *кажущимися скоростями іоновъ*; растворъ, для котораго онѣ опредѣляются, т. е. въ данномъ случаѣ растворъ KCl— *изучаемымъ растворомъ*; а растворы, помѣщенные у изучаемаго раствора со стороны катода и анода, т. е. соотвѣтствующіе растворамъ LiCl и  $K_2C_2O_4$ , согласно предложенію Steele, будутъ называться *растворами индикаторами*.

Если будетъ найдено, что за время  $t$  граница  $a$  перемѣстилась на  $L_a$ , граница же однородности  $b$  на  $L_b$ , тогда въ виду постоянства скорости.

$$\frac{dL_a}{dt} = \frac{L_a}{t}; \quad \frac{dL_b}{dt} = \frac{L_b}{t}$$

Изъ уравненій № 10 въ связи съ послѣднимъ слѣдуетъ

$$\frac{L_a}{L_b} = \frac{\alpha u^+}{\alpha u^-} = \frac{n}{1-n}$$

т. е. *измѣряя перемѣщеніе границъ  $a$  и  $b$  въ сосудахъ строго цилиндрическихъ (одно и то-же  $A$ ), возможно вычислить числа переноса іоновъ изъ отношенія  $\frac{L_a}{L_b}$ , не зная даже величины паденія потенціала въ растворъ.*

Послѣдній выводъ можно сдѣлать феноменологическимъ путемъ, рассматривая явленія, происходящія въ системѣ

анодъ	индикаторъ для катиона	изучаемый растворъ	индикаторъ для аніона	катодъ
	$a$	$b$		

при прохожденіи тока, какъ электролизъ изучаемаго раствора между двумя электродами, роль которыхъ играютъ

УДНТ  
(ИПБТ)

растворы индикаторовъ, и примѣняя къ нему выше выведенныя правила (см. гл. IV, § 4) для опредѣленія чиселъ переноса по Гитторфу. Какъ это было при электролизѣ іодистоводородной кислоты, также и въ данномъ случаѣ количество изучаемаго электролита будетъ уменьшаться, такъ какъ объ границы  $a$  и  $b$  будутъ взаимно приближаться, а концентрація средняго слоя, т. е. изучаемаго раствора останется неизмѣнной. Скорость ушедшихъ катионовъ будетъ опредѣляться количествомъ изучаемаго электролита ( $y$ ), исчезнувшего, благодаря перемѣщенію границы  $a$ , скорость ушедшихъ аніоновъ будетъ опредѣляться количествомъ изучаемаго электролита ( $y_1$ ), исчезнувшего благодаря перемѣщенію границы  $b$ . Согласно § 4 гл. IV отношеніе этихъ количествъ равно отношенію чиселъ переноса, т. е.

$$\frac{y}{y_1} = \frac{n}{1-n}$$

При одинаковомъ поперечномъ сѣченіи цилиндрическаго сосуда въ мѣстахъ  $a$  и  $b$  очевидно

$$\frac{y}{y_1} = \frac{L_a}{L_b}$$

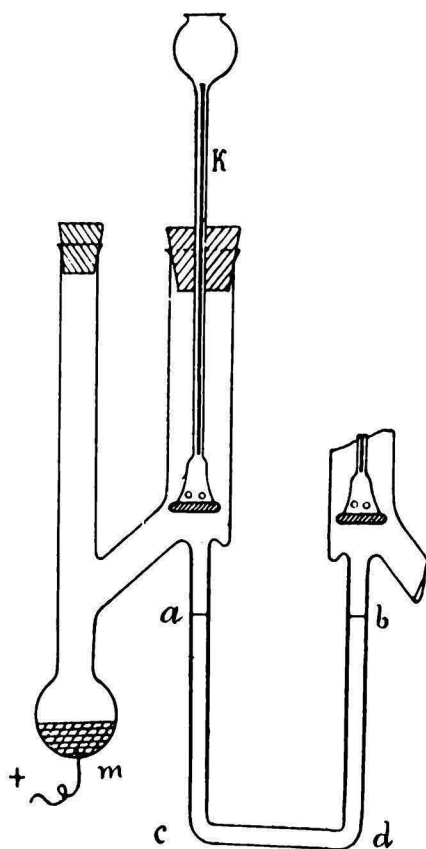
т. е. получается прежнее уравненіе

$$\frac{L_a}{L_b} = \frac{n}{1-n}$$

§ 11. Новѣйшіе методы опредѣленія чиселъ и скоростей переноса іоновъ. Въ 1902 году Steele впервые примѣнилъ теоретически обоснованный методъ, изложенный въ предыдущемъ параграфѣ, къ опредѣленію скоростей переноса іоновъ. При электролизѣ изучаемый растворъ Steele помѣщалъ между двумя зажелатинированными растворами - индикаторами; проф. Абеггъ указалъ, что результаты, полученные въ этихъ условіяхъ, обременены ошибкой отъ электрическаго эндосмоса. Только въ 1907 году Steele совмѣстно съ Denison выработываютъ окончательно точный методъ, устранивъ при-

мѣненіе зажелатинированныхъ растворовъ. Какъ упомянуто выше, для цѣлей измѣренія Steele изучилъ условія образованія зеркальной поверхности, вырабатывающейся при электролизѣ на границѣ быстро уходящаго и медленно за нимъ слѣдующаго іона. Приводимъ его слова <sup>1)</sup>: „Возможно и удобно измѣрять положеніе границы (однородности), пользуясь фактомъ, что пограничные растворы обладаютъ различной лучепреломляемостью, послѣднее обстоятельство позволяетъ непосредственное опредѣленіе положенія границы при помощи трубы катетометра“, даже въ случаѣ безцвѣтныхъ солей.

Приборъ, въ которомъ производились измѣренія, изображенъ на фиг. 29 <sup>2)</sup>. Въ трубку *acdb* наливался изучаемый растворъ. Воронка *K*, а также недорисованная воронка опускались такъ, чтобы навязанные на нижнее расширеніе перепонки, проводящія токъ, закрывали входъ въ трубку *acdb*. Затѣмъ лѣвая часть прибора наполнялась растворомъ одного индикатора, а правая—другого. Для избѣжанія выдѣленія газовъ анодомъ (*m*) служила амальгама кадмія, а катодомъ (не нарисованъ) паста изъ перекиси свинца, окислявшая долженствовавшій выдѣлиться водородъ. Вначалѣ пропускали токъ и слѣдили за появленіемъ рѣзко выраженныхъ границъ у *a* и *b*, затѣмъ обѣ воронки осторожно поднимались и электролизъ уже продолжался въ растворѣ такъ,



Фиг. 29.

<sup>1)</sup> Z. für ph. Ch. LVII, 111 (1907).

<sup>2)</sup> Правая часть прибора не дорисована, она вполне симметрична лѣвой.

чтобы токъ не встрѣчалъ на своемъ пути, вызывающихъ электрической эндосмосъ, перепонокъ. Время отъ времени измѣнялось положеніе границъ *a* и *b*.

Результаты измѣренія возможно было использовать двояко: во-первыхъ, отношеніе путей, пройденныхъ границей *a* и *b*, давало отношеніе чиселъ переноса іоновъ, во-вторыхъ, опредѣливъ плотность тока и удѣльную электропроводность изучаемаго раствора, возможно было вычислить кажущуюся скорость переноса іона (уравн. № 10), а изъ нея, зная опять-таки электролитическую диссоціацію, вычислить дѣйствительную скорость іона.

Т а б л и ц а XII.

Кажущіяся скорости (въ микронахъ) и числа переноса іоновъ по Steele при 18°.

Изучаемый электролитъ.	Концентрація въ доляхъ нормальной.	Кажущіяся скорости іоновъ въ микронахъ.		Числа переноса для аніона		Эквивал. электропроводности по Кольраушу $\Lambda$
		+ <i>αи</i> катионы.	- <i>αи</i> аніоны.	по Steele.	по Гитторфу.	
KCl	0,1	5,63	5,82	0,508	0,508	111,9
»	0,02	6,06	6,24	0,507	0,507	120,0
NaCl	0,1	3,67	5,91	0,618	0,617	92,5
»	0,05	—	—	0,614	0,614	—
$\frac{1}{2}$ BaCl <sub>2</sub>	0,1	3,96	5,54	0,580	0,585	92,2
»	0,02	4,64	6,03	0,565	0,565	103,3
KNO <sub>3</sub>	0,1	5,36	5,32	0,498	0,497	104,4
	0,02	5,87	5,81	0,498	—	115,2
KClO <sub>3</sub>	0,1	5,49	4,74	0,464	—	99,1
	0,02	—	—	0,466	—	—
KNO	1,0	—	—	0,738	0,740	—
	0,1	5,88	16,7	0,743	0,735	214
HCl	0,1	30,3	6,00	0,165	0,172	351
	0,02	31,8	6,29	0,165	—	367

АБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Въ таблицѣ XII приведены нѣкоторыя данныя для кажущихся скоростей и для чиселъ переноса іоновъ, найденныя *Steele*; послѣднія даны также по Гитторфу. Какъ видно изъ таблицы, согласіе чиселъ *Steele* и Гитторфа получается вполне удовлетворительное.

Въ таблицѣ XIII приведены дѣйствительныя скорости переноса іоновъ, вычисленныя по *Steele* изъ данныхъ таблицы XII и табл. XI, по Кольраушу изъ данныхъ табл. X.

Т а б л и ц а XIII.

## Скорости переноса іоновъ въ микронахъ при 18°.

К а т и о н ы.			Название электролита и его концентрація въ доляхъ норм.	А н и о н ы.		
Наименование іона.	Скорости $\mu$ въ микронахъ въ секунду.			Наименование іона.	Скорости $\mu$ въ микронахъ въ секунду	
	по <i>Steele</i> .	по Кольраушу.			по <i>Steele</i> .	по Кольраушу.
$\text{K}^+$	6,6	6,8	KNO 0,1	$\text{NO}^-$	18,7	19,1
»	6,7	»	KClO <sub>3</sub> 0,1	$\text{ClO}_3^-$	5,8	5,8
»	6,5	»	KNO <sub>3</sub> 0,1	$\text{NO}_3^-$	6,4	6,3
»	6,4	»	» 0,02	»	6,4	»
»	6,6	»	KCl 0,1	$\text{Cl}^-$	6,8	6,8
»	6,6	»	» 0,02	»	6,8	»
$\text{Na}^+$	4,4	4,6	NaCl 0,1	»	7,0	»
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{++}$	5,0	5,5	$\frac{1}{2}\text{CaCl}_2$ 0,02	»	7,1	»
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{++}$	5,6	5,9	$\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$ 0,02	»	7,2	»
$\text{H}^+$	34,0	32,9	HCl 0,1	»	6,6	»
»	33,3	»	» 0,02	»	6,5	»
»	33,2	»	HNO <sub>3</sub> 0,02	$\text{NO}_3^-$	6,0	6,3
»	33,9	»	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,02	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{++}$	6,6	7,2
$\text{K}^+$	6,8	6,8	$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,02	»	7,2	»

§ 12. **Электропроводность смѣсей.** Примѣняя заключительное, словами выраженное, уравненіе гл. VI § 1 къ случаю воднаго раствора смѣси веществъ и обозначая концентраціи, электролитическія диссоціаціи и скорости переноса іоновъ однимъ и тѣмъ же значкомъ для одного и того же электролита, получаемъ, что удѣльная электропроводность смѣси

$$x = \alpha_1 \eta_1 F(u_1^+ + u_1^-) + \alpha_2 \eta_2 F(u_2^+ + u_2^-) + \text{и т. д.}$$

уравн. № 11.

а при полной электролитической диссоціаціи

$$x_\infty = \eta_1 F(u_1^+ + u_1^-) + \eta_2 F(u_2^+ + u_2^-) + \text{и т. д.}$$

уравн. № 11 bis.

При смѣшеніи очень разбавленныхъ растворовъ можно считать, что объемъ новаго раствора ( $v$ ) будетъ равенъ суммѣ объемовъ первоначально взятыхъ ( $v_1; v_2; v_3$  и т. д.), если первоначальныя концентраціи электролитовъ обозначены черезъ  $\eta'; \eta''; \eta'''$  и т. д., тогда ихъ концентрація въ смѣси будетъ

$$\eta_1 = \frac{v_1}{v} \eta'; \quad \eta_2 = \frac{v_2}{v} \eta'' \text{ т. д.}$$

Подставляя эти величины въ уравненія № 11 и № 11 bis получаемъ

$$x = \frac{v_1}{v} \eta' \alpha_1 F(u_1^+ + u_1^-) + \frac{v_2}{v} \eta'' \alpha_2 F(u_2^+ + u_2^-) + \text{и т. д.}$$

уравн. № 12.

$$x_\infty = \frac{v_1}{v} \eta' F(u_1^+ + u_1^-) + \frac{v_2}{v} \eta'' F(u_2^+ + u_2^-) + \text{и т. д.}$$

или

$$x_\infty = \frac{v_1}{v} x'_\infty + \frac{v_2}{v} x''_\infty + \text{и т. д.}$$

такимъ образомъ, при полной электролитической диссоціаціи,

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

которой соотвѣтствуютъ электропроводности, обозначенныя  $\kappa_{\infty}$ , послѣднія являются строго аддитивнымъ <sup>1)</sup> свойствомъ.

Правило аддитивности не приложимо къ случаямъ неполной электролитической диссоціаціи, ибо тогда при смѣшеніи наступаетъ измѣненіе величинъ  $\alpha_1$ ;  $\alpha_2$  и т. д., т. е. электролитической диссоціаціи <sup>2)</sup>.

§ 13. Поправка на электропроводность растворителя. Когда электропроводность растворителя сравнительно малая величина ( $\kappa_2$ ), считаютъ, что она не мѣняется подъ вліяніемъ молекулъ и іоновъ раствореннаго вещества. Такимъ образомъ уравненіе № 12 получаетъ видъ

$$\kappa = \frac{v_1}{v} \kappa_1 + \frac{v_2}{v} \kappa_2$$

Считая, что объемъ отъ прибавки раствореннаго вещества не измѣнился, получаемъ

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2 \quad \text{или} \quad \kappa_1 = \kappa - \kappa_2$$

т. е. чтобы *опредѣлить электропроводность раствореннаго вещества  $\kappa_1$ , должно изъ электропроводности раствора вычесть предварительно опытно опредѣленную электропроводность чистаго растворителя.*

Всѣ вышеприведенные теоретическіе выводы и числовыя данныя относятся къ электропроводности раствореннаго вещества, т. е. къ величинѣ, полученной за вычетомъ электропроводности чистаго растворителя.

---

<sup>1)</sup> Аддитивнымъ, значитъ вычисляемымъ для смѣси по правиламъ пропорцій изъ *неизмѣняемыхъ* величинъ коэффициентовъ для свойствъ составныхъ частей.

<sup>2)</sup> Нѣкоторые случаи вычисленія электропроводности смѣсей указаны въ § *Изоидрические растворы.*

## Глава VII.

## Примѣненіе ученія о движеніи іоновъ.

§ 1. **Характеристика ученія о движеніи іоновъ.** Подъ ученіемъ о движеніи іоновъ подразумѣвается вся совокупность выше изложенныхъ законовъ и опытныхъ данныхъ для скоростей іоновъ и электропроводности. Соответствующіе законы, методы и числовые данныя нашли себѣ примѣненіе не только при рѣшеніи цѣлаго ряда теоретическихъ вопросовъ, но и въ лабораторной практикѣ и отчасти въ техникѣ.

§ 2. **Вліяніе температуры на электропроводность электролитовъ.**

Температурный коэффициентъ электропроводности обычно опредѣляютъ какъ измѣненіе величины электропроводности при повышеніи температуры на одинъ градусъ, отнесенное къ начальной электропроводности. Если удѣльную электропроводность при  $18^\circ$  обозначить черезъ  $x_{18}$ , тогда температурный коэффициентъ будетъ  $\frac{dx_{18}}{d\tau} \cdot \frac{1}{x_{18}}$ . За малыми исключениями, о которыхъ будетъ сказано ниже, электропроводность водныхъ растворовъ возрастаетъ съ повышеніемъ температуры. Для разбавленныхъ растворовъ солей величина  $\frac{dx_{18}}{d\tau} \cdot \frac{1}{x_{18}}$  близка къ  $2^\circ/0$ — $3^\circ/0$ ; при чемъ для однихъ солей по мѣрѣ увеличенія концентраціи она относительно уменьшается, доходя до  $1,4^\circ/0$  для  $55^\circ/0$  раствора КJ; а для другихъ солей увеличивается, доходя до  $3,5^\circ/0$  для  $50^\circ/0$  раствора  $\text{CdCl}_2$  и  $4^\circ/0$  для  $65^\circ/0$  раствора  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , и наконецъ для нѣкоторыхъ солей температурный коэффициентъ почти не мѣняется съ измѣненіемъ концентраціи ( $\text{AgNO}_3$ ).

Для разбавленныхъ растворовъ кислотъ  $\frac{dx_{18}}{d\tau} \cdot \frac{1}{x_{18}}$  близокъ въ общемъ къ  $1,5^\circ/0$ . Съ измѣненіемъ концентраціи здѣсь наблюдаются рѣзкія отступленія вплотную до появленія отрицательныхъ температурныхъ коэффициентовъ (см. ниже  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.).

Растворы большинства щелочей обладаютъ при  $18^\circ$  температурнымъ коэффициентомъ, близкимъ къ  $2^\circ/0$ .

При повышеніи температуры электропроводность солей

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

возрастаетъ больше, чѣмъ кислотъ и щелочей. При 18° электропроводность солей меньше электропроводности кислотъ и щелочей; въ общемъ получается впечатлѣніе, какъ это впервые высказалъ А. Нойесъ, что при высокихъ температурахъ (около 350°) электропроводности всѣхъ водныхъ растворовъ одноэквивалентныхъ веществъ выравниваются. Приводимъ табл. XIV, составленную по работамъ Нойеса и его учениковъ (1903 и слѣд. года), въ которой собраны эквивалентныя электропроводности водныхъ растворовъ нѣкоторыхъ веществъ, экстраполированныя для безконечнаго разбавленія.

Т а б л и ц а XIV.

Эквивалентная электропроводность ( $\Lambda_{\infty}$ ) водныхъ растворовъ при высокихъ температурахъ.

Название электролита.	$\Lambda_{\infty}$					
	18°	100°	156°	218°	281°	306°
KCl	131,2	414	625	845	1041	1125
NaCl	110,3	362	555	782	984	1078
$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	118,1	385	600	840	1120	1300
$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	135,3	455	715	1065	1460	1725
NaHO	218	594	885	1060	—	—
HNO <sub>3</sub>	379	826	1047	1230	—	—
HCl	384	850	1085	1265	—	1424

Причина измѣненія электропроводности съ температурой, какъ это выясняется при разсмотрѣніи уравненія № 1 гл. VI, лежитъ или въ измѣненіяхъ величины  $\alpha$ , или величинъ  $u$  и  $\bar{u}$ , т. к. величина  $F$  не можетъ мѣняться съ температурой, а величина  $\eta$  мѣняется крайне мало только въ зависимости отъ коэффициентовъ расширенія растворовъ, на каковое измѣ-

УДУНТ  
(ИПБТ)

неніе, при точныхъ расчетахъ величины  $\alpha$ , должна быть сдѣлана соотвѣтствующая поправка.

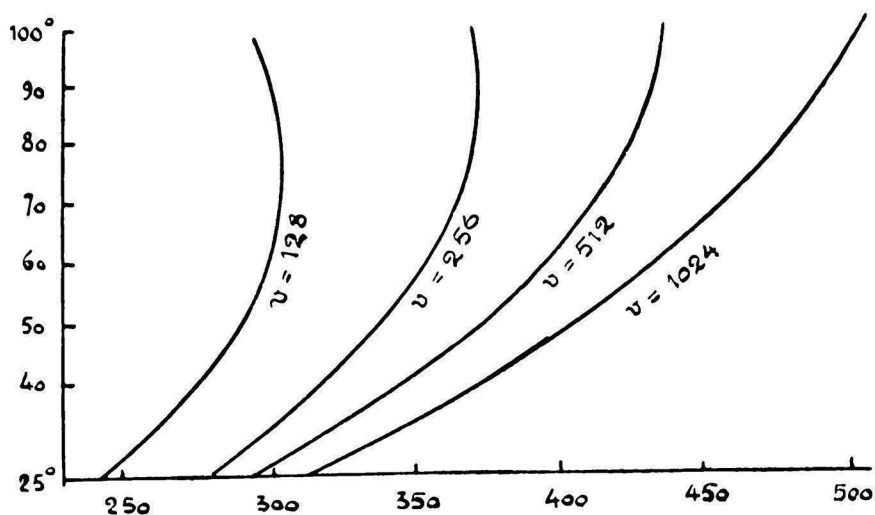
Разграничить вліяніе электролитической диссоціаціи и скорости іоновъ на электропроводность возможно потому, что для безконечно разбавленныхъ растворовъ  $\alpha = 1$  и, слѣдовательно, возрастаніе электропроводности будетъ зависѣть только отъ скорости іоновъ. Какъ показываютъ систематическія изслѣдованія, скорости всѣхъ іоновъ съ повышеніемъ температуры возрастаютъ, слѣдовательно увеличиваются и электропроводности очень разбавленныхъ растворовъ. Температурный коэффициентъ возрастанія скорости переноса іоновъ при 18° для  $\overset{+}{K}$ ,  $\overset{+}{NH_4}$ ,  $\overset{+}{Ag}$ ,  $\overset{-}{Cl}$ ,  $\overset{-}{Br}$ ,  $\overset{-}{J}$ ,  $\overset{-}{NO_3}$ ,  $\frac{1}{2}\overset{-}{SO_4}$ —соотвѣтствуетъ 2,2%, для  $\overset{+}{Na}$  онъ равенъ 2,7%, для  $\overset{+}{Li}$  составляетъ 2,9%, для іона гидроксила 1,8% и наконецъ для іона водорода ( $\overset{+}{H}$ ) равенъ 1,5%.

Степень электролитической диссоціаціи для большинства электролитовъ мало мѣняется съ температурой, такъ что въ большинствѣ случаевъ весь температурный коэффициентъ опредѣляется возрастаніемъ скоростей іона. Для небольшого числа электролитовъ, какъ показалъ Арреніусъ, для которыхъ теплота диссоціаціи на іоны представляетъ значительную положительную величину, степень электролитической диссоціаціи, согласно правилу Ле-Шателье, съ повышеніемъ температуры должна уменьшаться <sup>1)</sup>. С. Арреніусу удалось впервые въ 1889 г. найти электролиты съ отрицательными температурными коэффициентами, т. е. съ совершенно неожиданными свойствами, по старымъ воззрѣніямъ, но вполне понятными и согласными съ теоріей электролитической диссоціаціи и съ требованіями термодинамики. Такими электролитами оказались фосфорноватистая кислота ( $HPO_2H_2$ ) выше температуры 74° и ортофосфорная ( $H_3PO_4$ ) выше 54°.

Шаллеръ въ 1898 г. открылъ интересный случай отри-

<sup>1)</sup> При повышеніи температуры самопроизвольные процессы совершаются съ поглощеніемъ тепла.

цательных температурных коэффициентов для ортонитробензонной кислоты и  $\alpha$ -бромкоричневой (см. фиг. 30). По оси ординат фиг. 30 нанесены температуры, по оси абсцисс эквивалентная электропроводности;  $v$  обозначает тот объем, въ которомъ растворенъ граммъ - эквивалентъ электролита. Электропроводность очень разбавленных растворов  $\alpha$ -бромкоричневой кислоты возрастаетъ съ температурой (см. фиг. 30 кривую  $v = 1024$ ), т. к. въ этихъ условіяхъ кислота почти нацѣло ионизируется; а при  $v = 128$  и 256, при температурахъ около  $70^\circ$  электропроводность начинаетъ уменьшаться съ повыше́ніемъ температуры; можно сказать, что въ этихъ условіяхъ выше температуры  $70^\circ$  возрастание скорости движенія іоновъ элиминируется уменьше́ніемъ степени электролитической диссоціаціи.



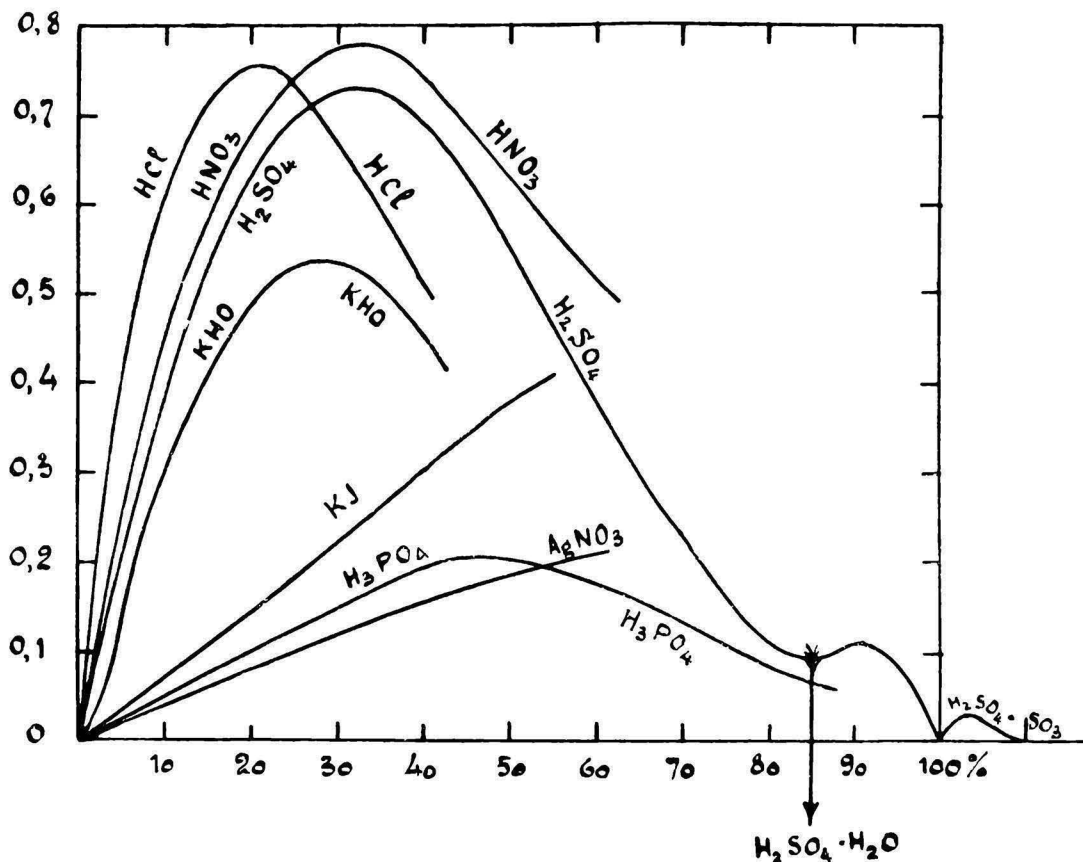
Фиг. 30.

§ 3. Зависимость электропроводности электролитовъ отъ концентрации. Общая зависимость электропроводности электролитовъ отъ разбавленія характеризуется фиг. 31, гдѣ по ординатѣ нанесены удѣльные электропроводности при  $18^\circ$  въ обратныхъ омахъ, а по абсциссѣ процентное содержаніе электролита.

Въ то время, какъ лучше проводящіе растворы электролитовъ обладаютъ электропроводностью, доходящей до 0,8

УДМУТ  
(ИПБТ)

обратных омовъ (при  $18^{\circ}$ , см. фиг. 31), электропроводности химическихъ индивидовъ представляютъ крайне малыя величины, такъ на примѣръ, электропроводность химически чистой воды при той же температурѣ равна  $0,4 \cdot 10^{-7}$ , для  $H_2SO_4$  равна  $8 \cdot 10^{-3}$ , для  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  (химическое соединеніе въ состояніи диссоціаціи) электропроводность равна 0,097



Фиг. 31.

§ 4. Законъ Оствальда для «разбавленія». Законъ Оствальда выражаетъ зависимость электропроводности большинства электролитовъ отъ разбавленія. Теоретическій выводъ этого закона основанъ на примѣненіи къ равновѣсію между недиссоціированной частью молекулы и ея іонами закона активныхъ массъ. Послѣдній примѣняется къ случаямъ равновѣсія между химическими соединеніями; такимъ образомъ, при выводѣ закона Оствальда, іоны разсматриваются

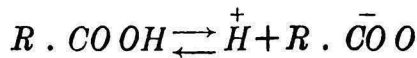
какъ обычныя, не заряженныя электричествомъ молекулы. Если черезъ  $C_1$ ;  $C_2$ ;  $C_3$  и т. д. обозначить молекулярную концентрацію образующуюся при химическомъ обращеніи веществъ, черезъ  ${}_1C$ ;  ${}_2C$ ;  ${}_3C$  молекулярную концентрацію разлагающихся веществъ, тогда согласно закону активныхъ массъ константа равновѣсія

$$K = \frac{C_1 \cdot C_2 \cdot C_3}{{}_1C \cdot {}_2C \cdot {}_3C} \text{ урavn. № 1.}$$

или

$$k_1 = \sum \log. C$$

Оствальдъ предложилъ разсматривать явленіе электрической диссоціаціи одновалентной кислоты, какъ химическую реакцію, происходящую согласно уравненію



гдѣ знакъ  $\rightleftharpoons$  (по предл. Вантъ-Гоффа) показываетъ, что химическая реакція идетъ въ обѣ стороны, т. е. съ измѣненіемъ концентраціи относительное количество іоновъ и неионизированныхъ молекулъ мѣняется. Обозначая черезъ  $C$  концентрацію для недиссоціированной молекулы и черезъ  $C_1$  и  $C_2$  концентраціи для  $H^+$  и  $R \cdot \bar{C}O O$ , согласно уравненію № 1 (гл. VII) получаемъ

$$K = \frac{C_1 \cdot C_2}{C} \text{ или } K = \frac{(C_1)^2}{C}$$

т. к. очевидно, что  $C_1 = C_2$ , ибо концентрація одновалентныхъ катионовъ должна равняться концентраціи одновалентныхъ анионовъ.

Обозначая попережнему черезъ  $v$  объемъ, въ которомъ растворена граммъ-молекула кислоты и обозначая степень ея диссоціаціи черезъ  $\alpha$ , получаемъ

$$C_1 = \frac{\alpha}{v} \text{ и } C = \frac{1-\alpha}{v}$$

$$\text{далѣе } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

отсюда слѣдуетъ

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} \text{ урavn. № 2.}$$

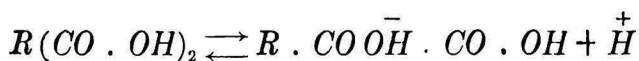
$$K = \frac{\Lambda^2}{(\Lambda_\infty - \Lambda)\Lambda_\infty v} \text{ урavn. № 2 bis}$$

Уравненія № 2 и № 2 bis извѣстны подъ названіемъ закона Оствальда.

Оствальдъ опубликовалъ свой законъ въ 1888 году, непосредственно въ томъ же году Вантъ-Гоффъ и Рейхлеръ провѣрили послѣдній измѣреніями электропроводности уксусной кислоты при различныхъ температурахъ, а также измѣреніемъ электропроводности муравьиной и другихъ органическихъ кислотъ и нашли поразительное совпаденіе теоретическаго вывода съ опытными данными. Законъ Оствальда далъ толчекъ обширному ряду изслѣдованій не только электропроводности органическихъ кислотъ, но и основаній, произведеннымъ, какъ самимъ Оствальдомъ, такъ и его учениками В. А. Смисъ, Г. Бредихъ и др.

Данныя для константъ электролитической диссоціаціи нѣкоторыхъ кислотъ собраны въ табл. XV. Значеніе этихъ величинъ обсуждается въ IX главѣ.

В. А. Смисъ въ 1898 году показалъ примѣнимость закона Оствальда для малоіонизированныхъ многовалентныхъ кислотъ, ибо эти кислоты даже въ довольно разбавленныхъ растворахъ іонизируютъ по типу



т. е. съ образованіемъ только двухъ іоновъ. Послѣднее обстоятельство, на которое впервые указалъ самъ Оствальдъ, позволило В. А. Смису опредѣлить Оствальдовскую константу для цѣлаго ряда двувалентныхъ кислотъ. Въ табл. XV нами приведены данныя для глутаровой кислоты. Для янтарной кислоты константа оказалась равной  $0,665 \cdot 10^{-4}$ , для пимелиновой — равной  $0,376 \cdot 10^{-4}$ , адипиновой  $1,323 \cdot 10^{-4}$  и т. д.

НИИ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Т а б л и ц а X V .

Величины константъ электролитической диссоціаціи (K) по даннымъ Оствальда и Смиса для 25°, при различныхъ разбавленіяхъ (v).

Названіе кислоты.	K умноженная на 10 <sup>4</sup> .								средняя.
	v = 8	v = 16	v = 32	v = 64	v = 128	v = 256	v = 512	v = 1024	
Муравьиная . .	2,14	2,10	2,06	2,03	2,00	1,98	1,97	1,95	2,00
Уксусная . . .	0,180	0,179	0,182	0,179	0,179	0,180	0,180	0,177	0,180
Пропіоновая . .	0,130	0,134	0,134	0,135	0,133	0,133	0,131	0,128	0,132
Масляная . . .	0,144	0,150	0,149	0,150	0,150	0,149	0,147	0,144	0,148
Валеріановая . .	—	—	0,161	0,162	0,161	0,159	0,158	0,155	0,159
Капроновая . . .	—	—	0,144	0,145	0,144	0,146	0,143	0,145	0,145
Монохлоруксус- ная . . . . .	—	15,5	15,5	15,2	15,0	14,6	14,6	14,7	15,0
Дихлоруксусная .	—	—	517	520	504	516	—	—	514
Глутаровая <sup>1)</sup> . .	—	0,473	0,474	0,474	0,475	0,473	0,471	0,473	0,473

Георгъ Бредихъ въ 1894 г. изучилъ электропроводность водныхъ растворовъ большинства сложныхъ органическихъ основаній и амміака. Нѣкоторыя данныя, полученныя Г. Бредихомъ, собраны въ таблицѣ XVI. Оказалось, что и здѣсь законъ Оствальда полностью сохраняетъ свою силу.

§ 5. Электролитическая аутодиссоціація. Всѣ соли, а также сильныя кислоты и основанія, т. е. вещества значительно іонизированныя даже въ концентрированныхъ растворахъ, закону Оствальда не слѣдуютъ <sup>2)</sup>. Причину этихъ отступленій должно искать въ электролитической аутодиссоціаціи, подъ послѣдней подразумѣвается диссоціація молекулъ въ однородной

<sup>1)</sup> Данныя В. А. Смиса.

<sup>2)</sup> Исключеніе для одной соли цезія, найденное Бильцемъ, оказалось при позднѣйшей проверкѣ не соответствующимъ действительности.

Т а б л и ц а XVI.

Величины константъ элентролитической диссоціаціи (K) по даннымъ Г. Бредиха.

Название.	Химическая формула гидрита.	K умноженная на 10 <sup>4</sup> .						средняя.
		$v = 8.$	$v = 16.$	$v = 32.$	$v = 64.$	$v = 128.$	$v = 256.$	
Амміакъ . . .	$\text{NH}_4.\text{OH}$	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,23
Метиламинъ .	$\text{CH}_3.\text{NH}_3.\text{HO}$	5,2	5,2	5,1	5,0	4,9	4,7	5,0
Этиламинъ .	$\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_3.\text{HO}$	5,6	5,8	5,7	5,5	5,4	5,3	5,6
Норм. протил-аминъ . . .	$\text{C}_3\text{H}_7.\text{NH}_3.\text{HO}$	4,7	4,9	4,7	4,8	4,7	4,6	4,7
Изо - бутиламинъ . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_3.\text{HO}$	3,1	3,2	3,2	3,2	3,0	2,9	3,1
Ди - метиламинъ . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2.\text{HO}$	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
Три - метиламинъ . . .	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}.\text{HO}$	0,69	0,73	0,75	0,76	0,75	0,74	0,74

средѣ подѣ вліяніемъ тождественныхъ молекулъ самаго диссоцірующаго вещества. Обычно аутодиссоціація крайне мала, ибо химически чистыя вещества обладаютъ незначительной электропроводностью. Исключеніе представляютъ соли, въ расплавленномъ состояніи онѣ обладаютъ значительной электропроводностью, для объясненія которой приходится допустить аутоіонизацію, доходящую до нѣсколькихъ десятыхъ долей всего взятаго вещества. Эта электролитическая аутодиссоціація, повидимому, можетъ проявиться и въ присутствіи постороннихъ молекулъ, измѣняя теоретическую величину іонизаціи въ ту или иную сторону и этимъ нарушая законъ Оствальда.

§ 6. Характерная величина для сильно іонизированныхъ электролитовъ. Для характеристики сильныхъ электролитовъ ихъ сравниваютъ при одинаковой степени іонизаціи, напримѣръ,

УДУНТ  
(ИПБТ)

при  $\alpha = 1/2$ , тогда по уравненію Оствальда  $K = \frac{1}{2v}$ . Слѣдовательно, для примѣненія послѣдней формулы, должно отыскать такіе растворы, эквивалентная электропроводность которыхъ равна половинѣ максимальной ( $\Lambda_\infty$ ), и, раздѣливъ число для ихъ концентраціи  $\left(\frac{1}{v}\right)$  на два, помнитъ, что вычисленная величина формально отвѣчаетъ Оствальдовской константѣ. Какъ на примѣръ можно указать, что наибольшая величина ( $K$ ) получается для ѣдкаго кали, азотной и соляной кислоты (около 2); для хлористаго натрія и азотнокислаго калия получается 1,5; для азотнокислаго серебра и уксуснокислаго калия 1,0 и т. д. Значеніе этихъ чиселъ ясно: 2,0 обозначаетъ, что уже 4-хъ нормальные растворы на половину іонизированы. Азотная и соляная кислота, а также ѣдкое кали являются своего рода „сильнѣйшими“ электролитами (ср. § 7).

§ 7. **Законъ Банкрофта.** Впервые Рудольфи въ 1895 году указалъ, что сильные электролиты съ извѣстнымъ приближеніемъ, въ разбавленныхъ растворахъ, слѣдуютъ закону

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)Vv} = \text{konst.}$$

Вантъ-Гоффъ въ томъ же году показалъ, что формула Рудольфи лучше согласуется съ опытными данными при уменьшеніи экспонента у  $\alpha$  до  $3/2$ . Если теперь обозначить концентрацію іоновъ черезъ  $C_1 = \frac{\alpha}{v}$  и концентрацію неионизированныхъ молекулъ черезъ  $C$ , получаютъ формулы Вантъ-Гоффа

$$\frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)v^{1/2}} = \text{konst.}$$

$$\frac{C_1^{3/2}}{C} = \text{konst.}$$

Наконецъ Банкрофтъ нашелъ, что, за исключеніемъ концентрированныхъ растворовъ, полное согласіе теоріи съ опытомъ получается, если экспонентъ у  $C_1$  для различныхъ электролитовъ варіировать въ небольшихъ предѣлахъ отъ 1,36 до 1,55.

Законъ Банкрофта пишется

$$K' = \frac{C_1^n}{C} \text{ гдѣ } 1,55 > n > 1,36.$$

Въ таблицѣ XVII приведены величины для  $K'$  и  $n$ ; а также указаны въ послѣднихъ столбцахъ тѣ предѣлы концентраціи въ доляхъ нормальной, въ которыхъ величина  $n$  остается строго постоянной, а величина  $K'$  отклоняется отъ средней не болѣе 5<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

Т а б л и ц а XVII.

Величины константъ закона Банкрофта ( $K'$  и  $n$ ) при 18°.

Формула электролита.	$K'$	$n$	Предѣлы концентрацій	
			отъ	до
HCl	4,1	1,4	0,5	0,002
KNO	3,05	1,4	1	0,005
KCl	2,63	1,36	0,5	0,002
NaNO <sub>3</sub>	1,78	1,4	0,1	0,001
NaCl	1,514	1,48	0,1	0,001
LiCl	1,46	1,45	0,5	0,001
AgNO <sub>3</sub>	1,07	1,55	1	0,001

Нельзя не замѣтить, что по мѣрѣ уменьшенія  $K'$  величина  $n$ , хотя и не регулярно, но въ общемъ увеличивается; такъ что можно сказать, когда  $K'$  приблизится къ 0,05 (для двухлороуксусной кислоты, см. табл. XV) величина  $n$  становится равной 2, и наступаетъ примѣнимость закона Оствальда.

§ 7. Электропроводность, какъ критерій чистоты вещества. Обыкновенная перегонная вода, хранящаяся въ стеклянныхъ сосудахъ, обладаетъ электропроводностью отъ  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $3 \cdot 10^{-6}$  обратныхъ омовъ, что объясняется неизбежными при-

УДУНТ  
(ИПБТ)

мѣсями къ водѣ какъ продуктовъ отъ растворенія стекла, такъ и продуктовъ, поглощенныхъ изъ атмосферы (углекислота и др.). При тщательной повторной перегонкѣ воды, послѣ предварительной обработки марганцовоокислымъ калиемъ, фосфорной кислотой и, наконецъ, известью или баритомъ, удается понизить ея электропроводность до  $1 \cdot 10^{-6}$ . Къ этой малой величинѣ удается приблизиться (Кнох, 1885 г.), если медленно пропускать сквозь воду струю воздуха, совершенно очищеннаго отъ углекислоты и другихъ загрязненій ( $\text{NH}_3$  и т. п.). Однако полная очистка воды достигается только при ея перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ съ платиновымъ холодильникомъ въ сосуды изъ завѣдомо нерастворимаго стекла или кварца. Въ такихъ условіяхъ удалось Кольраушу понизить электропроводность воды до вышеприведеннаго числа (см. табл. VШ).

Не только загрязненіе перегоняемой воды, но и степень чистоты любыхъ водъ, загрязненныхъ электролитами, можетъ быть опредѣлена по ихъ электропроводности.

При промываніи на фильтрѣ нерастворимаго осадка, опредѣляя электропроводность стекающей воды, можно судить о степени чистоты самаго осадка. Очевидно, что полное промываніе осадка наступитъ тогда, когда электропроводность стекающей воды будетъ равна электропроводности воды, взятой для промыванія осадка <sup>1)</sup>. Для примѣра приведены данныя для удѣльнаго сопротивленія маточныхъ водъ, стекавшихъ при промываніи осадка перекиси марганца.

1-я промывн. вода обладала удѣльн. сопротивл.	107 омовъ.
2-я " " " " "	510 "
3-я " " " " "	2.100 "
4-я " " " " "	7.300 "
5-я " " " " "	18.000 "
6-я " " " " "	57.000 "
7-я " " " " "	170.000 "
8-я " " " " "	330.000 "
9-я и 10-я " " " " "	ок. 400.000 "

<sup>1)</sup> Небольшая поправка на растворимость самаго осадка (см. § 9) обыкновенно практически значенія не имѣть.

Послѣдніе омы соотвѣтствовали удѣльному сопротивленію примѣнявшейся воды.

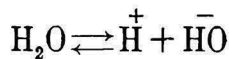
Другой интересный примѣръ примѣненія минимума электропроводности представляетъ очистка перекиси водорода. Для этого водный растворъ перекиси водорода перегоняется подъ уменьшеннымъ давленіемъ и собирается та порція разбавленной перекиси водорода, которая обладаетъ наименьшей электропроводностью, близкой къ электропроводности перегнанной въ тѣхъ же условіяхъ воды (Г. Бредихъ).

**§ 8. Опредѣленіе количества іоновъ въ данной средѣ.** Если извѣстно, что электропроводность данной среды зависитъ только отъ одной пары іоновъ, а также извѣстна подвижность іоновъ въ данной средѣ, тогда, опредѣляя удѣльную электропроводность и пользуясь много разъ цитированнымъ уравненіемъ

$$\alpha\eta = \frac{x_2}{U + \bar{U}}$$

можно вычислить  $\alpha\eta$ , т. е. количество іоновъ въ кубическомъ сантиметрѣ.

Для химически чистой воды  $x_2$  по Кольраушу равно  $0,4 \cdot 10^{-7}$ , если считать, что вода іонизируетъ по типу



тогда сумма подвижностей будетъ равна  $318 + 174 = 492$ . Отсюда  $10^3 \cdot \alpha\eta = 8 \cdot 10^{-8}$ , т. е. въ литрѣ воды находится  $8 \cdot 10^{-8} \cdot 18$  граммъ іоновъ воды, или 0,00144 мил.-гр. іоновъ воды; 0,00008 мил.-гр. іоновъ водорода и 0,00136 мил.-гр. іоновъ гидроксила обуславливаютъ электропроводность самой чистой воды.

**§ 9. Опредѣленіе электропроводностью растворимости малорастворимыхъ солей.** Къ сказанному въ предыдущемъ параграфѣ можно добавить, что въ томъ случаѣ, когда извѣстно, отъ какой пары іоновъ измѣнилась электропроводность данной среды, зная ихъ подвижность и наступившее измѣненіе электропро-

УДУНТ  
(ИПБТ)

водности, можно вычислить ту концентрацію іоновъ, которая данное измѣненіе вызвала.

Если первоначальная электропроводность воды была  $x_2$ , а послѣ растворенія малорастворимой соли, т. е. послѣ прибавки новыхъ іоновъ стала  $x_1$ , тогда, допуская условія, о которыхъ сказано въ § 13 главы VI, получаемъ

$$x = x_1 - x_2$$

Въ большинствѣ такихъ случаевъ  $\alpha = 1$ , благодаря малой растворимости соли, т. е. образованію очень разбавленнаго раствора, слѣдовательно

$$\eta = \frac{x}{U + \bar{U}} \text{ уравн. № 2.}$$

Кольраушъ вычислялъ  $\eta$ , зная подвижности іоновъ и опытно опредѣляя  $x$ . Приводимъ слова самого Кольрауша:

„Примѣръ: Хлористое серебро. Электропроводность насыщеннаго раствора хлористаго серебра въ водѣ была найдена равной  $2,4 \cdot 10^{-6}$ , электропроводность воды равнялась  $1,16 \cdot 10^{-6}$ , обѣ величины при  $18^\circ$ ; слѣдовательно  $x = 1,24 \cdot 10^{-6}$ , что составляетъ электропроводность самаго хлористаго серебра“.

Подставляя соотвѣтственныя величины въ уравн. № 2 (см. табл. X), получаемъ

$$10^3 \eta = \frac{1,24 \cdot 10^{-3}}{55,7 + 65,9} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ граммъ эквивалентовъ хлористаго серебра въ литрѣ, или 1,46 мил. гр. въ литрѣ.}$$

Въ томъ случаѣ, когда соль не вполнѣ іонизирована должно примѣнять уравненіе

$$\eta = \frac{x}{\alpha(U + \bar{U})}$$

Обычно значеніе величины  $\alpha$  опытно не опредѣляется <sup>1)</sup>, вмѣсто этого пользуются значеніемъ  $\alpha$  для аналогичныхъ

<sup>1)</sup> Возможно опредѣлить, разбавляя полученный насыщенный растворъ.

солей; напримѣръ, при  $\text{AgCl}$ , берутъ значеніе  $\alpha$  для  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и т. п. Для разбавленія  $1 \cdot 10^{-5}$  въ данномъ случаѣ  $\alpha$  настолько близка къ единицѣ, что ошибки опыта значительно превышаютъ возможную поправку.

Кольраушъ и другіе авторы опредѣлили этимъ методомъ растворимость большинства малорастворимыхъ солей и оснований. Приведемъ здѣсь нѣкоторыя наиболѣе характерныя величины. Въ ниже написанномъ, послѣ формулы слѣдуетъ не отдѣленное знакомъ число, которое обозначаетъ количество граммъ-молекулъ даннаго электролита, насыщающаго литръ воды при  $18^\circ$ :  $\text{AgJ}$   $2 \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{AgBr}$   $2 \cdot 10^{-6}$ ;  $\text{AgCl}$   $1,02 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{BaSO}_4$   $1 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{CaC}_2\text{O}_4$   $4,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{CaFl}_2$   $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{SrSO}_4$   $6 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{Zn}(\text{HO})_2$   $5 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{Mg}(\text{HO})_2$   $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{Ag}(\text{HO})$   $1 \cdot 10^{-3}$ . Приведенныя величины крайне поучительны, такъ какъ онѣ даютъ возможность судить о растворимости тѣхъ осадковъ, которые примѣняются въ аналитической химіи.

§ 11 **Электропроводность растворовъ съ растворителями отличными отъ воды.** Изученіе электропроводности растворовъ, содержащихъ смѣси воды съ другими растворителями, или просто электропроводности веществъ растворенныхъ въ другихъ растворителяхъ, составляетъ завоеваніе послѣдняго двадцатилѣтія.

Еще въ 1892 году въ знаменитой „Allgemeine Chemie“ Оствальдъ писалъ<sup>1)</sup>: „Вода занимаетъ исключительное положеніе, благодаря свойству, присущему ей, образовывать электролитическіе растворы, или дѣлать вещество на его іоны“. Случаи электропроводности не водныхъ и не спиртовыхъ растворовъ Оствальдъ разсматриваетъ какъ сравнительно рѣдко встрѣчающіеся, что вполнѣ отвѣчало состоянію знанія въ 1892 году.

Первымъ изслѣдователемъ болѣе сложныхъ растворовъ былъ, повидимому, русскій академикъ Ленцъ. Въ 1882 году имъ опубликовано изслѣдованіе электропроводности іодистаго калия въ смѣсяхъ спирта съ водой и найдено, что электро-

<sup>1)</sup> Стр. 705, II т. изд. 1903 г.

проводность по мѣрѣ прибавленія спирта уменьшается, такъ что растворы, содержащіе 70% спирта, проводятъ въ 3,7 разъ меньше, чѣмъ той же концентраціи водные растворы.

Въ области не-водныхъ и не-спиртовыхъ растворовъ первое изслѣдованіе принадлежитъ Е. Бути, онъ въ 1888 году изучилъ электропроводность азотнокислыхъ солей въ азотной кислотѣ (содержавшей нѣсколько % воды) и нашелъ, что растворы въ азотной кислотѣ проводятъ лучше водныхъ растворовъ.

Раньше другихъ были испытаны электропроводности расплавленныхъ солей, еще Фарадеемъ въ 1833. Послѣдній случай можно также разсматривать какъ электропроводность въ не-водныхъ растворахъ, правда, при высокой температурѣ.

Въ настоящее время главнымъ образомъ три изслѣдователя расширили наши горизонты въ этой области: американецъ Джонсъ съ своими учениками изучили спиртоводные и имъ подобные растворы (см. § 13), русскій академикъ П. И. Вальденъ съ сотрудниками и учениками изучили типичные не-водные растворы (см. § 15) и Лоренцъ и его ученики изучили область расплавленныхъ солей (см. § 16).

§ 12. Молекулярная электропроводность. Прежде чѣмъ перейти къ изложенію работъ этихъ выдающихся изслѣдователей, а также и параллельныхъ имъ изслѣдованій, должно указать на одинъ, часто примѣняемый терминъ, именно *молекулярная электропроводность*. При не-водныхъ растворахъ часто неизвѣстенъ химическій составъ вещества, проводящаго токъ, и слѣд. его эквивалентъ, тогда всѣ расчеты ведутъ по отношенію къ молекулярной концентраціи растворяемаго вещества. Напримѣръ, сѣрный ангидридъ ( $SO_3$ ), согласно изслѣдованіямъ П. И. Вальдена, повышаетъ электропроводность жидкаго сѣрнистаго ангидрида ( $SO_2$ ); очевидно, при раствореніи  $SO_3$  образуется какое-то проводящее токъ вещество; валентность его намъ неизвѣстна. Послѣднее обстоятельство заставляетъ всѣ расчеты вести по отношенію къ концентраціи вещества  $SO_3$ , т. е. къ количеству его граммъ-молекулъ въ литрѣ жидкой  $SO_2$ .

Однако при всѣхъ выводахъ должно помнить, что только число іоновъ одновалентныхъ молекулъ, или вообще, молекулъ, іонизирующихъ на два іона, равно  $2\alpha$ . При многовалентныхъ молекулахъ относительное число недиссоціированныхъ молекулъ остается попрежнему  $1 - \alpha$ ; а относительное число іоновъ будетъ  $\nu \alpha$ , гдѣ  $\nu$  зависитъ отъ числа образующихся іоновъ, такъ на примѣръ для  $K_2SO_4$  оно будетъ равно тремъ: два іона калия и одинъ іонъ  $SO_4$ .

### § 13. Электропроводность спиртоводныхъ растворовъ.

С. Арреніусъ въ 1902 г. показалъ, что прибавка къ водѣ небольшого количества спирта и другихъ въ водѣ растворяющихся не-электролитовъ понижаетъ электропроводность. Одновременно съ этимъ увеличивается и внутреннее треніе раствора, что и вызываетъ уменьшеніе скорости движенія іоновъ. Затѣмъ Фельмеръ (Vollmer) показалъ, что максимальная эквивалентная электропроводность растворовъ  $KCl$ ,  $KJ$  и  $NaJ$  въ этиловомъ спирту приблизительно въ три раза меньше, чѣмъ въ водѣ. Зелинскій и Крапивинъ въ 1896 году открыли минимумъ въ кривой электропроводности для изученной ими спиртоводной смѣси, отвѣчающій 70% спирта.

Джонсъ и его ученики произвели обширныя изслѣдованія не только надъ растворами солей въ спиртоводныхъ смѣсяхъ, но и въ смѣсяхъ различныхъ спиртовъ и ацетона <sup>1)</sup>. Къ работамъ школы Джонса должна быть отнесена работа русскаго изслѣдователя С. В. Сѣркова. Нѣкоторые выводы работы С. В. Сѣркова настолько характерны для этой области, что мы приводимъ ихъ дословно:

„Измѣрены электропроводности растворовъ  $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiJ$ ,  $LiNO_3$ ,  $NH_4CNS$ ,  $NaJ$ ,  $NaC_7H_5O_3$  различной концентрации въ водѣ, метиловомъ и этиловомъ алкоголяхъ, въ ацетонѣ и въ бинарныхъ смѣсяхъ, составленныхъ изъ этихъ растворителей“.

„Величины электропроводности всѣхъ электролитовъ въ смѣсяхъ воды и метиловаго алкоголя обнаруживаютъ мини-

<sup>1)</sup> Ацетонъ, какъ электролитическій растворитель, оказался близокъ по своимъ свойствамъ къ спиртамъ.

мумъ, который находится въ самой тѣсной связи съ существованіемъ максимума вязкости въ смѣсяхъ этихъ растворителей“.

„Величины электропроводности въ смѣсяхъ воды и этилового алкоголя для всѣхъ электролитовъ значительно меньше вычисляемыхъ по правилу смѣшенія“.

„Величина электропроводности всѣхъ электролитовъ въ смѣсяхъ метилового и этилового алкоголей очень близка къ вычисленной по правилу смѣшенія“.

„Въ 75% смѣси ацетона и каждаго изъ прочихъ растворителей электропроводность стремится къ максимуму“.

Наиболѣе простымъ случаемъ является тотъ, когда электропроводность вычисляется по правилу смѣшенія; сравнительно просто объясняются и тѣ случаи, когда наблюдается минимумъ для электропроводности, т. к. онъ связанъ всегда съ максимумомъ внутренняго тренія. Случаи максимума для электропроводности опредѣленной спиртоводной смѣси наиболѣе трудно поддаются объясненію. Этотъ максимумъ сохраняется и для крайне разбавленныхъ растворовъ, слѣдовательно не можетъ быть объясненъ возрастаніемъ степени электролитической диссоціаціи. Для объясненія этого явленія Джонсъ предполагаетъ, что въ растворахъ іоны окружены молекулами растворителя, образующими іонныя оболочки; эти іонныя оболочки являются причиной образованія гидратовъ, т. е. соединенія растворенной молекулы съ водой и сольватовъ, т. е. соединенія растворенной молекулы съ иными растворителями.

§ 14. **Іонныя оболочки, гидраты и сольваты.** Первые указанія на возможность образованія іонныхъ оболочекъ и на ихъ связь со способностью образовать гидраты принадлежатъ В. А. Кистяковскому <sup>1)</sup> 1890 г. Однако только къ настоящее

<sup>1)</sup> Z. für ph. Ch. VI (1890), 116. Высказано предположеніе, что вокругъ молекулъ и іоновъ веществъ растворенныхъ въ водѣ образуется сфера молекулъ воды, подвергнувшаяся дѣйствию удѣльныхъ притяженій (современныя іонныя оболочки) и въ связи съ этимъ дано объясненіе тепловому эффекту, наблюдаемому при раствореніи различныхъ веществъ.

время эта мысль подверглась систематической разработкѣ Бильцемъ, Джонсомъ и др. Бильцъ пытался показать, что отступленія отъ закона Оствальда для солей связаны со способностью іоновъ образовывать гидраты. Джонсъ въ своихъ изслѣдованіяхъ наиболѣе систематически проводитъ мысль о существованіи гидратовъ и сольватовъ. Численныхъ зависимостей имъ до сихъ поръ не открыто, однако многія отступленія отъ простыхъ законовъ съ легкостью объясняются іонными оболочками или, что то же самое, гидратами и сольватами. Въ случаѣ, трактуемомъ въ концѣ § 13, максимумъ для электропроводности объясняется уменьшеніемъ въ 75% растворахъ ацетона іонныхъ оболочекъ, благодаря этому масса переносимая токомъ (іонъ съ его оболочкой) уменьшается и, слѣдовательно, возрастаетъ скорость движенія іона.

§ 15. Электропроводность не - спиртоводныхъ растворовъ. Если не считать работы Бути надъ электропроводностью въ растворахъ азотной кислоты, тогда начало развитія вопроса объ электропроводности не - спиртоводныхъ растворовъ должно быть отнесено къ послѣднимъ годамъ XIX вѣка. Отдѣльныя работы въ этой области принадлежатъ Д. П. Коновалову, изучившему въ 1892 г. электропроводности анилиновъ въ растворахъ органическихъ кислотъ. Затѣмъ появились работы Карара, Зикановичъ-Тессарна, Кэди и др. Кэди въ 1897 г. показалъ, что аміачные растворы солей очень хорошо проводятъ токъ. Подробно вопросъ этотъ изучили Франклинъ и Краусъ. Въ 1901 г. Вальденъ и Центпершверъ показали, что растворы солей въ сѣрнистомъ ангидридѣ проводятъ токъ. Вскорѣ Центпершверъ открылъ отличный іонизаторъ— безводную синильную кислоту (HCN), а Вальденъ въ 1911 г. формамидъ. Теоретическіе выводы этихъ работъ будутъ разобраны и изложены ниже въ отдѣльной главѣ („Электрохимія“ ч. II).

§ 16. Электропроводность расплавленныхъ солей. Р. Лоренцъ въ 1905 г. напечаталъ монографію „Электролизъ расплавленныхъ солей“. Въ этомъ трехтомномъ сочиненіи авторъ

<sup>1)</sup> Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Изд. W. Knapp.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

разобралъ всѣ изслѣдованія, относящіяся къ прохожденію тока сквозь сплавы солей, и пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ:

а) Для всѣхъ солеобразныхъ соединеній удастся доказать электролитическій характеръ прохожденія тока.

б) При повышеніи температуры электропроводность твердыхъ солей возрастаетъ, но только выше температуры плавленія такія соединенія становятся хорошими проводниками тока.

в) Законъ Фарадея оправдывается при всѣхъ изученныхъ электролитахъ.

д) Электропроводность расплавленныхъ солей должно объяснить движеніемъ іоновъ, т. к. въ сплавахъ двухъ солей всегда удается наблюдать явленіе переноса іоновъ.

Обращаясь къ отдѣльнымъ изслѣдованіямъ укажемъ, что уже Г. Дэви, сейчасъ же послѣ открытія Вольта, въ 1801 г. показалъ, что сухая твердая селитра и твердая ѣдкія щелочи тока не проводятъ, но и та и другія становятся хорошими проводниками будучи расплавлены.

Въ 1833 году Фарадей опубликовалъ первыя систематическія изслѣдованія въ этой области, выводы которыхъ остаются въ силѣ и до сихъ поръ. Фарадей пишетъ: „Всеобщность явленія, что тѣла становятся проводниками послѣ перехода изъ твердаго въ жидкое состояніе, представляетъ новое свойство матеріи, существованіе котораго, насколько мнѣ извѣстно, даже не подозрѣвалось. Оно должно стоять въ связи съ свойствами молекулъ“.

Первыя количественныя измѣренія электропроводности расплавленныхъ солей были сдѣланы Ф. Брауномъ съ 1875 г. Имъ были изучены электропроводности вблизи точки плавленія солей и было найдено, что хотя въ этомъ мѣстѣ электропроводность солей рѣзко измѣняется, но на кривыхъ изображающихъ эти измѣненія нѣтъ разрывовъ непрерывности, отвѣчающихъ точкѣ плавленія соли. Къ тѣмъ же выводамъ пришелъ Кольраушъ при изученіи электропроводности галлоидныхъ соединеній серебра.

Систематическія изслѣдованія въ этой области принадлежатъ французскимъ ученымъ Фуссеро, а затѣмъ Бути и Л. Пуэнкаре.

Фуссеро въ 1885 г. подтвердилъ въ общемъ данныя Ф. Брауна. Въ табл. XVIII собраны нѣкоторыя данныя, принадлежащія Фуссеро.

Т а б л и ц а XVIII.

Удѣльные сопротивленія солей въ омахъ вблизи температуры плавленія.

Формула.	Т в е р д ы я .		Ж и д к і я .	
	t°	Сопр. въ омахъ.	t°	Сопр. въ омахъ.
KClO <sub>3</sub>	350	79800	359	4,19
NaNO <sub>3</sub>	289	64600	300	1,07 <sup>1)</sup>
KNO <sub>3</sub>	320	7000	329	1,66 <sup>2)</sup>
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	130	2840	154	3,09
ZnCl <sub>2</sub>	240	139	258	4,47

Фуссеро установилъ также зависимость между величиной удѣльной электропроводности и внутреннимъ треніемъ ( $\sigma$ ), которая носитъ названіе закона Фуссеро. Согласно этому закону отношеніе  $\frac{\kappa}{\sigma}$  остается постояннымъ для одной и той же соли при измѣненіи температуры.

Л. Пуэнкаре, кромѣ удѣльной электропроводности солей (AgNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub> и др.), опредѣлилъ плотность расплава этихъ солей при различныхъ темпера-

<sup>1)</sup> Данное Фуссеро 2,25, мы замѣняемъ позднѣйшей величиной, ибо Бути и Пуэнкаре (1890) нашли 0,95; Лоренцъ и Кальмусъ 1,04; Goodwin and Mailey (экстраполировано) 1,07. По современнымъ даннымъ температура плавленія NaNO<sub>3</sub> около 305°.

<sup>2)</sup> По Бути и Пуэнкаре 1,60; по Гретцъ 1,58; по Лоренцу и Кальмусъ 1,66; по Атэнъ (1911) 1,67; Goodwin and Mailey (экстраполировано) 1,63. По современнымъ даннымъ темпер. плавленія соли 334°.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

турахъ и вычислилъ ихъ эквивалентную электропроводность. Л. Пуэнкаре изучилъ также эквивалентную электропроводность смѣсей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$  и пришелъ къ выводу, что найденныя величины соотвѣтствуютъ вычисленнымъ по правилу смѣшенія.

Въ 1908 г. Н. М. Goodwin R. D. Mailey опубликовали систематическія данныя, относящіяся къ электропроводности, внутреннему тренію и плотности расплавленныхъ  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{AgClO}_3$ , а также смѣсей этихъ солей. Изслѣдованія этихъ авторовъ показали, что законъ Фуссеро является только первымъ приближеніемъ и что отъ него наблюдаются замѣтныя отклоненія. Ими также найдено, что эквивалентная электропроводность смѣси солей съ общимъ іономъ меньше, чѣмъ вычисленная по правилу смѣшенія. Табл. XIX заключаетъ нѣсколько данныхъ изъ цитируемой работы для расплавленныхъ солей.

Т а б л и ц а XIX.

Удѣльная электропроводность, молекулярный объемъ  $v$  и эквивалентная электропроводность ( $\Lambda = \kappa \cdot v$ ) въ обратныхъ омахъ.

$t^\circ$	$\text{AgNO}_3$			$\text{NaNO}_3$			$\text{KNO}_3$		
	$\kappa$	$v$	$\Lambda$	$\kappa$	$v$	$\Lambda$	$\kappa$	$v$	$\Lambda$
218	0,682	42,9	29,2	—	—	—	—	—	—
310	1,089	44,0	47,9	0,977	44,4	43,4	—	—	—
340	1,204	44,4	53,5	1,125	44,9	50,5	0,642	54,1	34,7
500	—	—	—	1,716	47,8	81,9	1,109	57,8	64,0

Изъ таблицы видно, что при температурахъ около  $350^\circ$  удѣльная электропроводность расплавленныхъ солей превышаетъ удѣльную электропроводность лучше проводящихъ водныхъ растворовъ (при  $18^\circ$ ).

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

## Глава VIII.

## Теорія разбавленныхъ растворовъ Вантъ-Гоффа.

§ 1. Осмотическое давленіе. Вантъ-Гоффъ, при посредствѣ новаго понятія—осмотическое давленіе, развилъ теорію разбавленныхъ растворовъ, послужившую основаніемъ современнымъ теоріямъ въ электрохиміи: электролитической диссоціаціи (Аррениуса); гальваническаго элемента (Нернста—Оствальда); поляризаціи (Нернста—Ле-Блана).

Къ установленію въ наукѣ понятія осмотическое давленіе привело изученіе двухъ родовъ явленій: во-первыхъ, диффузіи въ растворахъ и, во-вторыхъ, осмоса. Связь между этими явленіями была ясна для ученыхъ; было очевидно, что осмосъ это — та же диффузія, только видоизмѣненная оболочкой, раздѣляющей взаимно диффундируюція вещества.

Остановимся на явленіяхъ осмоса, какъ они изучались до Вантъ-Гоффа.

По историческимъ изысканіямъ проф. Оствальда явленіе осмоса было открыто аббатомъ Ноллэ (L'abbé Nollet) въ 1748 году. Аббатъ Ноллэ, изучавшій въ 1748 году причины кипѣнія жидкостей, хотѣлъ предохранить спиртъ, наполнявшій стаканъ, отъ проникновенія внутрь его воздуха, а потому закрылъ стаканъ и обвязалъ кускомъ животнаго пузыря (d'un morceau de vessie mouillée) и погрузилъ его на дно большого сосуда, наполненнаго водой. Велико было удивленіе аббата, когда, по прошествіи нѣсколькихъ часовъ, стаканъ оказался болѣе наполненнымъ, чѣмъ вначалѣ, т. е. оказалось, что оболочка, закрывавшая стаканъ, вздулась.

„Размышляя объ этомъ“, пишетъ Ноллэ, „я подумалъ, что животный пузырь (vessie) можетъ быть болѣе проницаемымъ для воды, чѣмъ для спирта: въ такомъ случаѣ скорость прохожденія воды окажется больше скорости прохожденія спирта“.

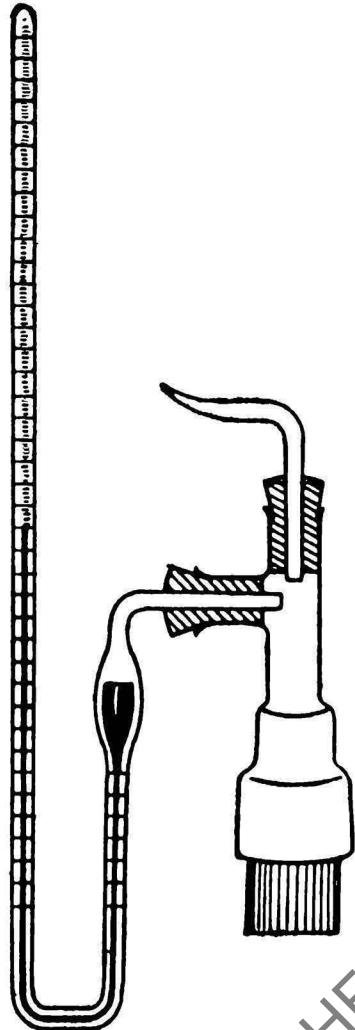
НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Слѣдующимъ моментомъ было открытіе полупроницаемыхъ перепонокъ Морицомъ Траубе въ 1867 году. Онъ ихъ назвалъ — осадочными перепонками (Niederschlagsmembranen) и получалъ въ тонкой трубкѣ стекляннаго крана, въ мѣстѣ соприкосновенія двухъ разнородныхъ растворовъ, дающихъ осадокъ.

Траубе показалъ, что явленія диффузіи совершенно измѣняются на томъ пути, на которомъ находится такая осадочная оболочка. Цѣлый рядъ оболочекъ, напримѣръ, желѣзисто-синеродистая мѣдь, не пропускаютъ не только сахара, но и такихъ веществъ какъ хлористый барій. Эти оболочки Траубе разсматриваетъ какъ сита для атомовъ (Atomsiebe).

§ 2. Изслѣдованія Пфеффера. Пфефферъ первый получилъ полупроницаемую оболочку внутри стѣнки пористаго стакана, оболочку устойчивую, выдерживающую значительныя давленія, и измѣрилъ осмотическое давленіе. Первые изслѣдованія Пфеффера опубликованы въ 1877 году, въ 1888 появилось отдѣльное изданіе этихъ изслѣдованій подъ заглавіемъ *Osmotische Untersuchungen*.

Основной опытъ Пфеффера общеизвѣстенъ: ячейка (заштрих. фиг. 32), наполненная растворомъ, въ порахъ стѣнки которой заранѣе образовался полупроницаемый осадокъ, соединенная съ манометромъ, погружалась въ чистый растворитель. Вода входила внутрь ячейки, растворенное вещество не проникало сквозь полупроницаемую (проницаемую только для растворителя) оболочку. Внутри ячейки, закрытой и соединенной только съ манометромъ, нарастало давленіе. Предѣльное наи-



Фиг. 32

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

большее давленіе, которое показывалъ манометръ, Пфефферъ назвалъ осмотическимъ давленіемъ.

§ 3. **Изслѣдованія Де-Вриза.** Де-Вризь изучалъ своеобразнымъ методомъ изоосмотическіе растворы, т. е. растворы, обладающіе одинаковымъ осмотическимъ давленіемъ. Оболочки, окружающія протоплазму многихъ растеній, въ томъ числѣ *Tradescantia Discolor*, оказались полупроницаемыми: онѣ пропускали воду и не пропускали растворенныя въ водѣ соли. Погружая такія растенія въ растворы, варьируя концентрацію раствора и наблюдая подъ микроскопомъ первый моментъ наступленія сжатія протоплазмы, т. е. начало осмоса воды изъ протоплазмы въ окружающій растворъ, легко было найти изоосмотическіе растворы.

§ 4. **Монографія Вантъ-Гоффа 1886 г.** Въ этомъ году въ Извѣстіяхъ Стокгольмской Академіи Наукъ появляется замѣчательная въ исторіи ученія о химическомъ равновѣсіи и ученія о растворахъ статья Вантъ-Гоффа „*Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous*“. *Konigl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. Bandet 21, № 17; Stockholm 1886.* Теперь эта работа переведена на многіе языки, на русскій проф. А. Н. Щукаревымъ <sup>1)</sup>.

Въ этомъ изслѣдованіи вслѣдъ за рѣшеніемъ вопроса о химическомъ равновѣсіи для веществъ въ газообразномъ состояніи, переходя къ растворамъ, Вантъ-Гоффъ пишетъ <sup>2)</sup>:

„Приложеніе началъ термодинамики къ проблемамъ равновѣсія въ разведенныхъ растворахъ въ значительной степени облегчается, чтобы не сказать дѣлается единственно возможнымъ, при введеніи представленія о процессахъ обратимыхъ съ помощью полупроницаемой перегородки; послѣдней мы будемъ называть такую перегородку, которая, пропуская растворитель, напр. воду, не пропускаетъ черезъ себя растворенное вещество“.

И далѣе Вантъ-Гоффъ пишетъ:

„Покажемъ прежде всего, какимъ образомъ подобная перегородка можетъ служить для воспроизведенія обратимаго

<sup>1)</sup> Издана въ Москвѣ (книгоизд. паллас).

<sup>2)</sup> Стр. 15 пер. А. Н. Щукарева.

процесса. Опыты Пфеффера демонстрируют это вполне наглядно; пористый сосудъ, одинъ изъ такихъ, которые употребляются для гальваническихъ батарей, наполняется растворомъ сѣрнокислой мѣди и погружается въ другой сосудъ, содержащій желѣзисто-синеродистый калий; растворы соприкасаются въ порахъ сосуда, изъ которыхъ воздухъ удаленъ предварительнымъ вымачиваніемъ, и образуютъ тамъ полупроницаемую перегородку желѣзисто-синеродистой мѣди. Приготовленный такъ сосудъ опоражнивается, вымывается, наполняется 1% растворомъ сахара, запирается и погружается въ воду“.

„Такъ какъ сосудъ закрытъ, то входящая въ него вода производитъ давленіе, равное для приведеннаго раствора сахара при 6°,8 столбу ртути въ 50,5 мм..

„Доказано, что, увеличивая давленіе во внутреннемъ сосудѣ выше указанной величины, легко заставить воду проходить черезъ ту же стѣнку въ обратномъ направленіи“.

Помѣщая поршень надъ такимъ растворомъ, заключеннымъ въ ячейкѣ, Вантъ-Гофъ показываетъ полную аналогію процесса увеличенія и уменьшенія концентраціи раствора при помощи перемѣщенія поршня, приводящаго къ выходу или входу растворителя (воды) въ ячейку, съ процессами сгущенія и разжиженія газа при помощи обыкновеннаго поршня.

Молекулы растворителя проходятъ сквозь полупроницаемую оболочку, онѣ притягиваются молекулами раствореннаго вещества, въ силу Ньютоновскаго принципа: „дѣйствіе равно противодѣйствію“, съ такой же силой молекулы раствореннаго вещества стремятся распространиться внутри растворителя, т. е. подобно газамъ стремятся наполнить все предоставленное имъ пространство, при чемъ этимъ предоставленнымъ пространствомъ является растворитель. Эта сила экспандировать (распространяться внутри) въ растворителѣ подобная силѣ газовъ экспандировать въ безвоздушномъ пространствѣ, была дефинирована Вантъ-Гоффомъ какъ осмотическое давленіе. Обнаружить эту силу, т. е. осмотическое давленіе, можно только на границѣ, образуемой полупроницае-

мой оболочкой; но очевидно также, что всѣ явленія диффузіи вызываются и опредѣляются дѣйствіемъ осмотического давления.

Въ силу обратимости процессовъ растворенія и аналогіи раствореннаго и газообразнаго состоянія вещества, Вантъ-Гоффъ пришелъ къ выводу, что для осмотического давления крайне разбавленнаго раствора должно ожидать существованія тѣхъ же простыхъ законовъ, какъ и для идеальнаго газа.

Оказалось, что комбинируемое уравненіе законовъ Бойля-Мариота и Шарля--Гей-Люсака для идеальнаго газа

$$PV = RT$$

примѣнимо и къ работѣ осмотического давления, при чемъ  $P$  (упругость газа) для раствора является уже осмотическимъ давленіемъ;  $V$  (объемъ, занимаемый граммъ-молекулой газа) для раствора является объемомъ, въ которомъ растворена граммъ-молекула вещества;  $T$  по прежнему температура по абсолютной шкалѣ и  $R$  также константа, что и для идеальнаго газа (см. § 5).

Т а б л и ц а XX.

Температура $t^{\circ}$ .	Осмотическое давленіе въ атмосферахъ.	
	По даннымъ Пфеффера.	Вычисленное <sup>1)</sup> .
6,8	0,664	0,665
13,7	0,691	0,681
14,2	0,671	0,682
15,5	0,684	0,686
22	0,721	0,701
32	0,716	0,725
36	0,746	0,736

<sup>1)</sup>  $P = \frac{82,07 \times (273 + t^{\circ})}{34200}$ , численныя данныя В.-Г., приведенныя въ таблицѣ XX, незначительно отличаются, такъ какъ въ 1886 г. значеніе  $R$  не было извѣстно съ современной точностью.

УДУНТ  
(ИПБТ)

Изъ таблицы XX видно совпаденіе величинъ осмотического давленія для 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> раствора сахара,  $V = 34200$  куб. сант., вычисленныхъ Вантъ-Гоффомъ по уравненію идеальнаго газа и найденныхъ Пфефферомъ.

Позднѣйшія опредѣленія осмотического давленія американцемъ Морзе и др. вполне подтвердили примѣнимость уравненія идеальнаго газа къ разбавленнымъ растворамъ.

§ 5. Газовая константа. Основой для вычисленія величины газовой константы  $R$  служатъ изслѣдованія Даніеля Бертло, который показалъ, что объемъ, занимаемый граммъ-молекулой различныхъ газовъ ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и др.), при перечисленіи его отъ большого разжиженія, соотвѣтствующаго идеальному состоянію, къ атмосферному давленію и  $0^\circ$ , близокъ къ 22400 куб. сант. и въ среднемъ для изученныхъ имъ газовъ равенъ 22412 куб. сант. Послѣдняя величина, а также 273 для значенія термометрическаго нуля по абсолютной шкалѣ, принимаются при вычисленіи величины  $R$ . Подставляя въ уравненіе  $PV = RT$  вмѣсто  $P = 1$ , вмѣсто  $V$  и  $T$  приведенныя выше величины, получаемъ  $R = 82,07$  въ куб. сант.-атмосферахъ.  $R$  въ литрахъ-атмосферахъ равенъ 0,08207.

Изъ уравненія идеальнаго газа видно, что  $R$  имѣетъ измѣреніе теплоемкости (энтропій). Для измѣренія этихъ физическихъ величинъ примѣняются тѣ же единицы, какъ и для измѣренія энергіи. Отсюда слѣдуетъ, что  $R$  можно выразить во всѣхъ тѣхъ единицахъ, въ какихъ измѣряются различныя формы энергіи. Т. к. одна атмосфера соотвѣтствуетъ давленію 1033,3 гр. на квадр. сант., слѣдовательно  $R$  въ граммъ-сантиметрахъ равенъ 84803 гр. с. Въ эргахъ та же величина вычисляется, умноженіемъ на величину земнаго ускоренія подъ  $45^\circ$ , т. е. на 980,6, равной  $8,316 \cdot 10^7$  эргъ. Механической эквивалентъ малой калоріи въ эргахъ равенъ  $4,189 \cdot 10^7$ , отсюда  $R$  въ калоріяхъ близокъ по величинѣ къ 2 и точно равенъ 1,985 малыхъ калорій. Для электрохиміи имѣетъ особенное значеніе величина  $R$  въ джоуляхъ, очевидно изъ значенія  $R$  въ эргахъ, что онъ равенъ 8,316 джоулей.

§ 6. Молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества. Особое значеніе теорія Вантъ-Гоффа получила потому, что дала намъ

УДУНТ  
(ИПБТ)

теоретическое основаніе для опредѣленія молекулярнаго вѣса раствореннаго вещества, а слѣдовательно для вычисленія его концентраціи.

Предшественниками Вантъ-Гоффа въ этой области были Бабо, Благденъ, Де-Копе, Рюдорфъ и др. Существовалъ рядъ законовъ, установленныхъ выше приведенными авторами, для трехъ характерныхъ особенностей раствора, по сравненію съ чистымъ растворителемъ, касавшихся: пониженія упругости пара, измѣненія (въ простѣйшемъ случаѣ пониженія) температуры замерзанія и повышенія температуры кипѣнія.

Рауль использовалъ эти законы, во многихъ случаяхъ упростилъ ихъ и выработалъ на основаніи этихъ законовъ приемы для опредѣленія молекулярнаго вѣса раствореннаго вещества. Въ зависимости отъ примѣняемаго свойства, методы Рауля опредѣленія молекулярнаго вѣса получили названіе: *тонометрии*, *криоскопії* и *эбуліоскопії*.

Законы, которыми пользовался Рауль въ своихъ работахъ, могутъ быть написаны:

$$\frac{\Delta p}{p} = E_1 C; \Delta t = E_2 C \text{ и } \Delta t_B = E_3 C$$

гдѣ  $C$ —концентрація по Раулю, т. е. число граммъ-молекулъ раствореннаго вещества, приходящееся на 100 гг. растворителя <sup>1)</sup>).

Эти три уравненія можно прочесть слѣд. образомъ: относительное пониженіе упругости пара  $\left(\frac{\Delta p}{p}\right)$ , пониженіе точки замерзанія раствора ( $\Delta t$ ) и повышеніе температуры кипѣнія ( $\Delta t_B$ ) пропорціональны концентраціи раствореннаго вещества. Константы пропорціональности ( $E_1$ ;  $E_2$  и  $E_3$ ) для каждаго растворителя и для каждаго свойства суть независимыя величины.

<sup>1)</sup> Въ настоящее время чаще примѣняютъ расчетъ на 1000 гг. растворителя, тогда, конечно, величины для  $E_1$ ;  $E_2$  и  $E_3$  въ десять разъ уменьшаются, такъ какъ при одинаковыхъ растворахъ  $C$  въ десять разъ возрастаетъ.

Универсальную взаимную зависимость этихъ константъ ( $E_1$ ;  $E_2$  и  $E_3$ ) не только въ предѣлахъ одного свойства для различныхъ растворителей, но и для различныхъ свойствъ дали намъ теоріи Вантъ-Гоффа.

§ 7. **Теоретическія основанія тонометріи.** При изученіи пониженія упругости пара летучихъ органическихъ веществъ, при раствореніи въ нихъ нелетучихъ, Рауль опытно доказалъ существованіе зависимости

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N + n};$$

для очень разбавленныхъ растворовъ можно пренебречь  $n$  по сравненію съ  $N$ , и законъ Рауля принимаетъ видъ

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}; \text{ гдѣ } n = \frac{x}{m}; N = \frac{Y}{M};$$

$x$ ,  $Y$ ,  $m$  и  $M$  вѣсовыя количества и молекулярные вѣса раствореннаго (малыя) соотвѣтственно растворителя (большія и  $Y$ ).

Принимая во вниманіе, что, согласно вышеприведенному опредѣленію,

$$C = \frac{100x}{Y.m}, \text{ слѣдуетъ } E_1 = \frac{M}{100},$$

т. е. зависитъ только отъ молекулярнаго вѣса растворителя.

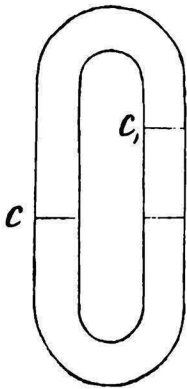
Изъ формулы Рауля для очень разбавленныхъ растворовъ слѣдуетъ, что

$$m = \frac{p}{\Delta p} \frac{x.M}{Y}; M = \frac{\Delta p}{p} \frac{m.Y}{x}$$

т. е. казалось бы, что возможно тонометрическимъ методомъ опредѣлять молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества и растворителя. Въ § 8 показано, что  $M$  относится къ паробразному, а не жидкому состоянію вещества, слѣдовательно для его опредѣленія должно примѣнять болѣе простые методы (плотность пара) и только для опредѣленія молекулярнаго вѣса раствореннаго вещества слѣдуетъ примѣнять методъ Рауля. Это слѣдствіе удалось найти только благодаря уравненію Вантъ-Гоффа для осмотического давленія и такимъ

образомъ предохранить науку отъ ненужной работы опредѣленія  $M$  тонометрическимъ методомъ.

§ 8. **Выводъ уравненія Рауля.** Royniting, а затѣмъ Гульдбергъ и С. Арреніусъ показали, что упругость пара надъ поверхностью жидкости (постояннаго состава) остается постоянной только въ томъ случаѣ, когда на нее не дѣйствуютъ давленіе (Royniting), капиллярныя силы (Гульдбергъ), осмотическое давленіе (С. Арреніусъ). В. А. Кистяковскій 1897 показалъ, что всѣ эти три случая являются слѣдствіемъ одного общаго закона: *Если на поверхность жидкости дѣйствуетъ какая-либо сила, приводящая эту поверхность къ определенному положенію, благодаря наступившему равновѣсію, тогда непосредственно надъ повышеннымъ уровнемъ по сравненію съ нормальнымъ упругость пара окажется меньшей; а надъ пониженнымъ, т. е. въ томъ случаѣ, когда сила понижаетъ уровень, упругость пара окажется больше.* Этотъ законъ является непосредственнымъ слѣдствіемъ того факта, что при подъемѣ на высоту  $dh$ , упругость пара измѣняется на  $D_n \cdot dh$ , гдѣ  $D_n$  плотность пара.



Фиг. 33.

При осмосѣ сквозь полупроницаемую перегородку, лежащую на нормальномъ уровнѣ  $cd$  (см. фиг. 33) чистаго растворителя, послѣдній проникаетъ въ растворъ, находящійся надъ оболочкой, и уровень раствора поднимется на высоту  $\Delta h$ . На уровнѣ  $c, d$ , упругость пара будетъ меньше, чѣмъ надъ  $cd$  на  $D_n \cdot \Delta h^1$ ). Если упругость пара надъ нормальнымъ уровнемъ  $cd$  будетъ  $p$ , а надъ повышенными  $p_1$ , тогда, согласно сказанному,

$$\Delta p = p - p_1 = D_n \Delta h \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 1}$$

Съ другой стороны, осмотическое давленіе ( $P_{osm.}$ ) будетъ измѣряться высотой  $\Delta h$  и плотностью раствора  $D$ , т. е.

$$P_{osm.} = D \cdot \Delta h \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 2}$$

<sup>1)</sup> При малыхъ  $\Delta h$ ,  $D_n$  можно считать постояннымъ.

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Сравнивая ур. № 1 и 2 получаемъ

$$\frac{\Delta p}{P_{osm.}} = \frac{D_n}{D} \quad . \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 3}$$

Извѣстно, что

$$D_n = \frac{M}{V},$$

гдѣ  $V$  молекулярный объемъ, далѣе имѣемъ

$$pV = RT,$$

если изучаемый растворитель обладаетъ въ парообразномъ состояніи нормальнымъ молекулярнымъ вѣсомъ; кромѣ того по уравненію Вантъ-Гоффа

$$P_{osm.} \cdot V_{osm.} = RT,$$

гдѣ  $V_{osm.}$  осмотическій объемъ раствореннаго вещества; подставляя въ уравненіе № 3 вмѣсто  $D_n$ ,  $V$  и  $P_{osm.}$  величины послѣднихъ трехъ уравненій, получаемъ

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{M}{V_{osm.} D} \quad . \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 4}$$

$$V_{osm.} = \frac{m V_1}{x},$$

гдѣ  $x$  вѣсовое количество раствореннаго вещества,  $m$  его молекулярный вѣсъ и  $V_1$  объемъ, въ которомъ оно растворено.

Для очень разбавленнаго раствора  $V_1 D$  очень близко къ вѣсу растворителя равному  $Y$ , подставляя вмѣсто  $V_{osm.}$  и  $V_1 D$  соответствующія величины въ уравненіе № 4 получаемъ уравненіе Рауля

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{xM}{Y.m} = \frac{n}{N}$$

что и требовалось доказать.

Изъ хода доказательства, когда вмѣсто  $D_n$  была подставлена величина  $\frac{M}{V}$ , ясно, что она относится къ парообразному состоянію (сравн. сказанное въ предыдущемъ параграфѣ).

§ 9. Теорія криоскопическаго метода. Вантъ - Гоффа вывелъ термодинамически, что величина константы

$$E_2 = \frac{RT^2}{1000L} \quad . \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 5 } ^1)$$

гдѣ  $T$  температура плавленія, а  $L$  скрытая теплота плавленія.

Приводимъ подлинный выводъ Вантъ-Гоффа <sup>2)</sup>. „Возьмемъ для этого какую-нибудь жидкость, имѣющую точку замерзанія  $T$  (по абсолютной шкалѣ) и скрытую теплоту плавленія  $L$  калорій на граммъ. Растворимъ въ ней небольшое количество вещества, напимѣръ, въ отношеніи:“ 1 граммъ молекула на  $N_1$  (большое число) граммъ растворителя, объемъ въ которомъ растворена 1 gr. mol, равенъ  $V$ ; положимъ, что осмотическое давленіе этого раствора равно  $P_{osm.}$ , а точка замерзанія  $T - \Delta T$ . Можно произвести слѣдующій обратимый циклъ:

1) „Растворъ вводится въ цилиндръ съ поршнемъ, погруженный въ растворитель, при чемъ стѣнка цилиндра проницаема для растворителя и непроницаема для раствореннаго вещества. Соотвѣтственнымъ движеніемъ поршня отнимаемъ 1 гр. растворителя. Если взять столь большое количество раствора, чтобы его концентрація замѣтно не измѣнилась отъ описаннаго процесса, тогда работа, производимая поршнемъ, въ случаѣ выдѣленія количества растворителя, соотвѣтствующаго одному кубич. сант. раствора, будетъ въ калоріяхъ  $A \cdot P_{osm.}$  <sup>3)</sup>; а въ случаѣ выдѣленія объема растворителя, соотвѣтствующаго одному грамму (для очень разбавленнаго раствора пренебрегаемъ вѣсомъ раствореннаго вещества), будетъ  $\frac{A \cdot P_{osm.}}{D}$ .”

<sup>1)</sup> Считаая концентрацію на 1000 gr. растворителя.

<sup>2)</sup> Изъ упомянутой выше статьи 1886 г. въ Извѣстіяхъ Шведской Академіи Наукъ, стр. 46. Русск. перев. стр. 93. Обозначенія В.-Г. мы замѣняемъ обозначеніями примѣняемыми нами; а также вмѣсто давленія въ киллограммахъ на квадратный метръ вводимъ обычныя величины, т. е. атмосферы и соотвѣтственно для измѣренія объема куб. сант.; введеніе этихъ единицъ избавляетъ выводъ отъ нѣкоторыхъ численныхъ коэффиціентовъ.

<sup>3)</sup> Гдѣ  $A$  величина обратная механич. эквиваленту тепла.

2) „Теперь заставим выдѣлившійся граммъ растворителя замерзнуть при  $T$ , при чемъ выдѣлится  $L$  калорій. Затѣмъ охладимъ этотъ граммъ, равно какъ и растворъ на  $\Delta T$  и введемъ вновь въ растворъ 1 граммъ растворителя, при чемъ израсходуемъ то количество тепла, которое необходимо для его расплавленія при  $T - \Delta T$ . Наконецъ, повысимъ температуру на  $\Delta T$ , чтобы вернуться къ первоначальному состоянію“.

„Результатъ описаннаго цикла будетъ слѣдующій:  $L$  калорій будутъ подняты отъ температуры  $T - \Delta T$  до температуры  $T$ , такъ какъ онѣ будутъ восприняты при температурѣ  $T - \Delta T$  и выдѣлены при температурѣ  $T$ , при чемъ была произведена работа  $\frac{A \cdot P_{\text{osm.}}}{D}$ “.

На основаніи второго принципа термодинамики слѣдуетъ:

$$\frac{A \cdot P_{\text{osm.}}}{D} = \frac{\Delta T}{T} L \dots 1) \text{ урavn. } \text{№ } 6.$$

Величину  $A \cdot P_{\text{osm.}}$  въ уравненіи № 6 можно замѣнить ея значеніемъ изъ уравненія для осмотическаго давленія  $P_{\text{osm.}} V = RT$ , очевидно, что

$$A P_{\text{osm.}} = \frac{A \cdot RT}{V}.$$

Множитель  $A$  у  $R$  въ современныхъ выводахъ не пишется, т. к. должно помнить, что  $R$  измѣрено въ тѣхъ же единицахъ, какъ и  $L$ , тогда при соотвѣтствующей подстановкѣ уравненіе № 6 принимаетъ видъ:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{V \cdot DL} \dots \text{уравнен. } \text{№ } 7.$$

1) У. В.-Г.  $\frac{A \cdot P}{1000 S} = \frac{\Delta}{T} W$ , коэффициентъ 1000 зависитъ отъ выбранной В.-Г. единицы для измѣренія давленія; въ остальномъ  $D = S$ ;  $\Delta = \Delta T$  и  $W = L$ . Какъ указываетъ В.-Г. строгая примѣнимость 2-го принципа термодинамики будетъ имѣть мѣсто въ данномъ случаѣ только, если пренебречь разницей въ теплоемкости системы при охлажденіи и нагрѣваніи ея, послѣднее допустимо при малыхъ  $\Delta T$  и большемъ  $L$ .

$V \cdot D$  для разбавленного раствора равно вѣсу раствора, заключающаго *одну граммъ-молекулу раствореннаго вещества*, пренебрегая для очень разбавленного раствора вѣсомъ раствореннаго по сравненію съ вѣсомъ растворителя, получаемъ, что  $V \cdot D$  равно вѣсу *растворителя*  $N_1$ . Очевидно теперь, что  $\frac{1000}{V \cdot D}$  будетъ количество граммъ-молекулъ *раствореннаго* вещества, приходящееся на 1000 гр. растворителя, т. е. величина концентраціи, которую мы обозначали черезъ  $C$ , отсюда

$$V \cdot D = \frac{1000}{C}$$

Подставляя значеніе  $V \cdot D$  въ уравненіе № 7, получаемъ

$$\Delta T = C \frac{RT^2}{1000 L} \text{ уравн. № 8.}$$

Сравнивая уравненіе № 8 съ выше приведеннымъ закономъ Благдена, согласно которому

$$\Delta t = E_2 C$$

выводимъ

$$E_2 = \frac{RT^2}{1000 L}.$$

Эта формула прекрасно подтверждается для цѣлаго ряда изученныхъ веществъ. Для воды вычисляется

$$E_2 = \frac{1,985 \cdot 273^2}{1000 \cdot 79,9} = 1,852.$$

Опытно Рауль для молекулярнаго пониженія, т. е.  $E_2$  разбавленныхъ растворовъ тростниковаго сахара, получилъ 1,87. Въ 1912 г. Ф. Флюгель въ лабораторіи Нернста получилъ для очень разбавленныхъ растворовъ манита величины, колебавшіяся отъ 1,853 ( $C = 0,007$ ) до 1,87 ( $C = 0,096$ ).

§ 10. Теорія збуліоскопическаго метода. Такимъ же термодинамическимъ методомъ можно вывести, что молекулярное повышение температуры кипѣнія

$$E_3 = \frac{RT_B^2}{1000 Q},$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

гдѣ  $T_B$  температура кипѣнія по абсолютной шкалѣ, а  $Q$  скрытая теплота испаренія. Для воды вычисляется

$$\frac{1,985 \cdot 373^2}{1000 \cdot 536,4} = 0,513.$$

Бекманомъ опытно для воды  $E_3$  найдено равнымъ 0,502.

§ 11. Отступленія для электролитовъ. Примѣняя основныя формулы для растворовъ къ растворамъ электролитовъ Вантъ-Гоффъ нашель, что вычисленныя величины осмотическаго давленія всегда меньше опытно находимыхъ, при чемъ та величина, на которую онѣ меньше, остается постоянной для даннаго раствора независимо отъ методовъ ея опредѣленія. Отношеніе величины опытно находимаго осмотическаго давленія къ теоретическому получило названіе изотоническаго коэффиціента и обозначается черезъ  $i$ . Такимъ образомъ выше приведенныя формулы для электролитовъ примутъ видъ

$$PV = iRT \dots \text{уравненіе № 9.}$$

$$E_{\text{опыт.}} = i \frac{RT^2}{1000L} \dots \text{уравненіе № 10.}$$

гдѣ  $E_{\text{опыт.}}$  соотвѣтствуетъ опытно находимой величинѣ для молекулярнаго пониженія температуры замерзанія.

Эта аномалія величинъ  $i$  для электролитовъ оказалась, благодаря теоріи электролитической диссоціаціи С. Арреніуса, тѣмъ исключеніемъ, которое при его строгомъ анализѣ только подтвердило правило.

## Глава IX.

### Законы химическаго равновѣсія.

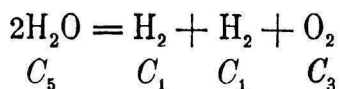
§ 1. Химическое равновѣсіе и задачи элентрохиміи. При изученіи многихъ электрохимическихъ вопросовъ и въ частности теоріи Св. Арреніуса приходится имѣть дѣло съ измѣненіями концентрацій, опредѣляемыми законами химическаго равновѣсія. Рѣшеніе электрохимической задачи часто связано съ переходомъ системы отъ одного состоянія

УДУНТ  
(ИПБТ)

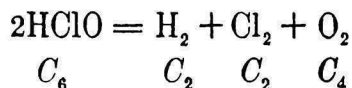
къ другому, благодаря измѣненію концентрацій подѣ вліяніемъ электрохимическихъ процессовъ. Обратная задача, т. е. развитіе электрическихъ силъ при извѣстныхъ измѣненіяхъ концентрацій, тоже составляетъ предметъ электрохиміи,—отдѣла о переходѣ химической энергіи въ электрическую.

§ 2. Равновѣсіе въ однородной средѣ при постоянныхъ Р и Т. Изотермическое равновѣсіе въ однородной средѣ опредѣляется закономъ „активныхъ массъ“. Законъ этотъ былъ предвидѣнъ Бертола въ концѣ XVIII вѣка, формулированъ въ 1867 году Гульдбергомъ и Воге. Вантъ-Гоффъ въ 1884 г. придалъ закону его современную форму. Согласно Вантъ-Гоффу, для опредѣленія активной массы удобнѣе всего пользоваться концентраціей вещества, именно числомъ граммъ-молекулъ, заключенныхъ въ литрѣ жидкости или газа. Приводимъ соотвѣтствующіе законы:

а) *Константа химическаго равновѣсія равна произведенію концентрацій веществъ образующихся, дѣленному на произведение концентрацій веществъ исчезающихъ при химическомъ превращеніи*; если вещество реагируетъ одновременно нѣсколькими молекулами (согласно уравненію химической реакціи), тогда его концентрація должна быть возведена въ степень, соотвѣтствующую числу молекулъ. Последнее слѣдуетъ изъ простаго соображенія, что при формулировкѣ закона активныхъ массъ ничего не говорилось о химическомъ составѣ самихъ молекулъ и, слѣдовательно, для выраженія равновѣсія реакціи (въ газообразномъ состояніи)



должно быть формально то же уравненіе, какъ и для реакціи (въ газообразномъ состояніи)



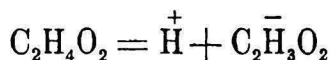
если только, какъ это взято въ нашемъ случаѣ, концентраціи  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2$  равны, т. е.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_1^2 \cdot C_3}{C_5^2} \text{ и } K_{\text{HClO}} = \frac{C_2^2 \cdot C_4}{C_6^2}$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Въ § 4 главы VII дана общая математическая формула закона активныхъ массъ.

Въ послѣднее время для численнаго выраженія концентрацій очень часто опускають букву *C* и просто пишутъ въ скобкахъ формулу даннаго соединенія или іона, такъ что равновѣсіе реакціи іонизаціи уксусной кислоты



алгебраически выражается

$$K = \frac{(\text{C}_2\overset{-}{\text{H}}_3\text{O}_2)(\overset{+}{\text{H}})}{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)}$$

b) Если въ данной системѣ наступило равновѣсіе для определенной химической реакціи, тогда *eo ipso* слѣдуетъ, что наступило равновѣсіе и для всѣхъ другихъ реакцій въ данной системѣ, въ которыхъ участвуетъ хотя бы одинъ родъ молекулъ или іоновъ изъ первой реакціи, если соответствующія реакціи совершаются съ достаточной скоростью. Это доказывается тѣмъ, что, при отсутствіи равновѣсія хотя бы въ одномъ случаѣ, нарушится постоянство концентрацій молекулъ или іоновъ, участвующихъ въ первомъ равновѣсіи, чего быть не должно.

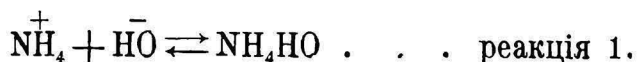
c) Можно алгебраически суммировать почленно химическія реакціи, выражающія равновѣсія для данной системы, при чемъ вновь полученное химическое уравненіе будетъ выражать также случай равновѣсія въ данной системѣ. Это правило вытекаетъ, какъ необходимое слѣдствіе, изъ постоянства концентрацій всѣхъ веществъ, входящихъ въ суммируемыя уравненія.

d) Для вычисленія константы равновѣсія химической реакціи вновь полученной отъ примѣненія правила c, должно раздѣлить (или умножить) алгебраическія уравненія, выражающія данное равновѣсіе, притомъ должно сдѣлать это такъ, чтобы въ новое алгебраическое уравненіе вошли только концентраціи новаго равновѣсія.

Иллюстрируемъ положенія b, c, d на примѣрѣ гидролиза

УДНБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

хлористаго амонія, который вызываютъ іоны гидроксила согласно реакціи:



Алгебраическое выраженіе для константы равновѣсія  $\left(\frac{1}{K}\right)$  будетъ

$$\frac{1}{K} = \frac{(\text{NH}_4\text{HO})}{(\text{NH}_4^+)(\text{HO}^-)} \quad . \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 1}$$

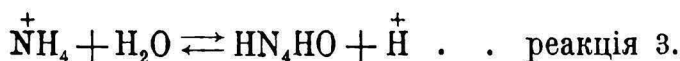
Одновременно съ этимъ согласно правилу *b* должно имѣть мѣсто равновѣсіе



Такъ какъ концентрацію воды можно принять за постоянную величину, слѣдовательно константа равновѣсія ( $K_w$ ) будетъ выражаться.

$$K_w = (\text{H}^+)(\text{HO}^-) \quad . \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 2.}$$

Суммируя реакцію 1 и 2 и умножая уравн. № 1 на уравн. № 2 получаемъ



и

$$\frac{K_w}{K} = K_1 = \frac{(\text{NH}_4\text{HO})(\text{H}^+)}{(\text{NH}_4^+)} \quad . \quad \text{уравн. № 3.}$$

$K_1$  константа уравненія № 3 и будетъ константой реакціи 3, т. е. гидролиза хлористаго амонія.

Подробности изложены въ гл. X, § 13.

§ 3. **Зависимость константы равновѣсія отъ температуры.** Вантъ-Гоффомъ была выведена зависимость константы равновѣсія отъ температуры, для этого вывода необходимо знакомство съ нѣкоторыми величинами, примѣняемыми въ термодинамикѣ.

§ 4. **Максимальная работа системы или свободная энергія по Гельмгольцу.** Максимальной работой системы при ея переходѣ

УДМУТ  
(ИПБТ)

отъ состоянія I къ II называется наибольшая работа, которая при этомъ можетъ быть получена. Въ простѣйшемъ случаѣ эта работа  $A$  будетъ выражаться

$$A = \int p dv$$

Если взять количество однороднаго вещества, соответствующее одной граммъ-молекулѣ, и предположить, что оно слѣдуетъ или закону идеальнаго газа или законамъ Вантъ-Гоффа, т. е.

$$p = \frac{RT}{v},$$

тогда

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = RT \log_n \frac{v_2}{v_1} = - RT \log_n \frac{C_2}{C_1}.$$

Послѣднее выраженіе, если считать концентрацію  $C_2$  за единицу, принимаетъ извѣстный видъ

$$A = RT \log_n C \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 4.}$$

**§ 5. Внутренняя энергія.** Этимъ терминомъ обозначаютъ все измѣненіе энергіи, которое испытала система послѣ того, какъ она, при переходѣ отъ состоянія I къ состоянію II, пришла въ термическое равновѣсіе съ окружающей средой, эту величину обозначаютъ черезъ  $U$ , численно она равна теплотѣ химической реакціи ( $Q$ ) <sup>1)</sup>.

Внутренняя энергія въ общемъ не равна максимальной работѣ, ибо система можетъ работать съ охлажденіемъ или нагрѣваніемъ и слѣдовательно для термическаго равновѣсія должна забирать или отдавать извѣстное количество тепла окружающей средѣ. Въ общемъ очевидно, что

$$A = U + q$$

<sup>1)</sup> Знаки у  $U$  и  $Q$ , т. е. плюсъ или минусъ, зависятъ отъ того, какъ считать  $U$ , если съ плюсомъ считать энергію, потерянную системой, тогда знаки одинаковы.

гдѣ  $q$  будетъ положительное или отрицательное количество тепла, которое отниметъ наша система отъ окружающей среды, если  $A > U$ , или отдастъ ей, если  $U > A$ .

§ 6. **Зависимость функции  $q$  отъ температуры.** Величина  $q = A - U$  не остается постоянной съ измѣненіемъ температуры; а такъ какъ она представляетъ нѣкоторую теплоту, которая переходитъ въ работу, то къ ней примѣнимъ второй принципъ термодинамики, т. е.

$$q = T \frac{dA}{dT}$$

откуда

$$U = A - T \frac{dA}{dT} . . . . \text{уравн. № 5}$$

§ 7 **Максимальная работа при химическомъ превращеніи.** Для выраженія максимальной работы, соотвѣтствующей измѣненіямъ концентрацій отъ нормальной до той, которая соотвѣтствуетъ химическому равновѣсію, получается уравненіе

$$A = RT \log_n \frac{C_1 C_2 C_3}{C_4 C_5 C_6}$$

изъ закона активныхъ массъ слѣдуетъ

$$A = RT \log_n K . . . . \text{уравн. № 6}$$

гдѣ  $K = f(T)$

§ 8. **Выводъ уравненія Вантъ-Гоффа.** Если теперь въ уравненіе № 5 подставить значеніе  $A$  изъ уравненія № 6, тогда,

$$U = RT \log_n f(T) - TR \frac{d[T \log_n f(T)]}{dT} \text{ или}$$

$$Q = -RT^2 \frac{d \log_n K}{dT} . . . . \text{уравн. № 7 } ^1)$$

<sup>1)</sup> Часто знакъ минусъ опускается передъ выраженіемъ для  $Q$ , однако мы думаемъ, что его должно сохранить, иначе выйдетъ противорѣчіе уравненія № 7 съ приведеннымъ во II части Электр. извѣстнымъ уравненіемъ Гельмгольца

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Уравнение № 7 называется уравнением Вантъ-Гоффа. Очевидно, что для экзотермическихъ реакцій, т. е. тѣхъ, для которыхъ  $Q$  положительно, величина  $\frac{d \log_n K}{dT}$  будетъ отрицательной, что отвѣчаетъ уменьшенію  $K$  при возрастаніи  $T$ , при  $Q$  отрицательномъ  $K$  должна возрастать съ температурой (см. гл. X, § 9, табл. XXIV).

§ 9. **Химическое равновѣсіе въ неоднородной средѣ.** Однородныя части неоднородной системы Гиббсъ назвалъ *фазами*. Распределеніе даннаго вещества между двумя фазами, для случая газообразный и жидкой фазъ, было формулировано закономъ Генри-Дальтона и закономъ Бертело, въ случаѣ двухъ жидкихъ фазъ.

В. Нернстъ далъ общую формулировку для обоихъ законовъ, согласно которой: *только отношеніе концентраціи однихъ и тѣхъ же молекулъ въ двухъ фазахъ остается постояннымъ при постоянной T*. Такимъ образомъ, если перикись водорода и въ водѣ и въ эфирѣ обладаетъ молекулярнымъ вѣсомъ, отвѣчающимъ  $H_2O_2$ , то, при наступленіи равновѣсія, отношеніе количества ея, находящагося въ эфирѣ, къ количеству въ водѣ будетъ постояннымъ, что подтверждаютъ анализы, сдѣланные Бертело.

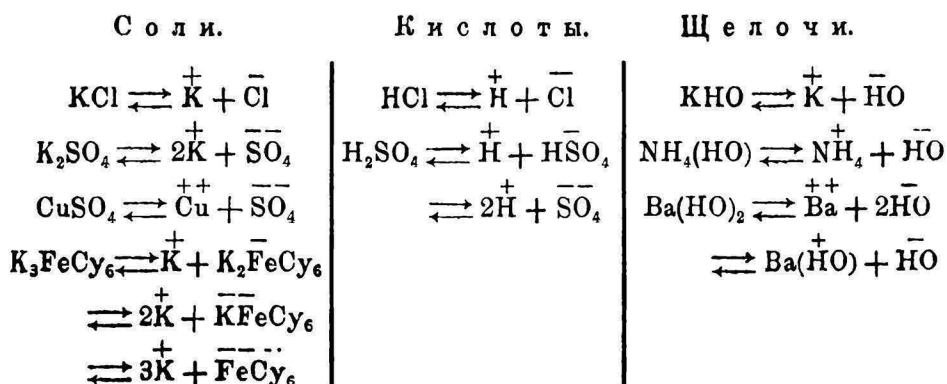
Растворимость газовъ согласно закону Генри-Дальтона пропорціональна давленію, подъ которымъ они растворяются, слѣдовательно, по Нернсту,  $H_2$ ;  $N_2$ ;  $O_2$  и т. д. растворяются въ водѣ въ видѣ тѣхъ же простыхъ молекулъ. Законъ Генри не имѣетъ мѣста для  $HCl$ , такъ какъ она распадается въ водѣ на іоны  $H^+$  и  $Cl^-$ , концентрація которыхъ въ газообразной средѣ неизмѣримо мала.

Въ дополненіе къ закону „активныхъ массъ“ можно указать, что активная масса „конденсированной“ фазы, *постояннаго состава и объема* (твердой или жидкой), по отношенію къ фазѣ переменнаго состава можетъ разсматриваться какъ нѣкоторая постоянная концентрація, ибо, согласно закону Нернста, составу конденсированной фазы отвѣчаетъ нѣкоторая постоянная концентрація (быть можетъ очень малая) въ фазѣ переменнаго состава.

## Глава X.

## Теорія электролитической диссоціаціи.

§ 1. Основная мысль теоріи Св. Арреніуса. Основная мысль теоріи электролитической диссоціаціи или іонизаціи (какъ ее назвалъ Лоджъ) очень проста: въ растворахъ электролитовъ, проводящихъ токъ, признается распаденіе растворенныхъ молекулъ на іоны. Іонъ составляетъ часть молекулы, притомъ всегда несетъ на себѣ опредѣленное число зарядовъ электричества. Одновалентный іонъ — одинъ зарядъ (см. гл. III, § 7), двухвалентный—два и т. д. Примѣры іонизаціи:



Изъ приведенныхъ примѣровъ видно, что іоны новой теоріи это тѣ же іоны Дэви, Фарадея, Гитторфа (см. гл. III § 8, гл. IV § 6 и 7), только раньше предполагали ихъ образование въ моментъ начала электролиза, Арреніусъ же допустилъ ихъ свободное существованіе въ каждомъ растворѣ электролита.

Изложенная основная мысль теоріи, въ моментъ ея появленія, противорѣчила многому, что считалась до того общепризнаннымъ и само собою понятнымъ. Сродство тѣхъ частей молекулъ, которыя соотвѣтствуютъ іонамъ, на примѣръ атома калия къ атому хлора въ хлористомъ калиѣ, является однимъ изъ наибольшихъ; отсюда естественно заключали, что молекула въ мѣстѣ соединенія хлора съ калиемъ чрезвычайно прочна. Новая теорія не отрицаетъ существованія огромныхъ

притяженій между отдѣльными іонами, наоборотъ, благодаря электрическому характеру зарядовъ іоновъ, она совершенно опредѣленно указываетъ на тѣ силы, которыя опредѣляютъ химическое сродство на границѣ двухъ іоновъ. Величину этихъ силъ можно вычислить по законамъ электростатики, ибо величина заряда и разстояніе между іонами извѣстно.

§ 2. **Значеніе  $i$  по Арреніусу.** Признавъ свободно двигающіеся іоны, Св. Арреніусъ пришелъ къ слѣдствію, что осмотическое давленіе *производятъ не только молекулы, но и образующіеся изъ нихъ іоны такое же, какъ-будто іоны были бы обыкновенными молекулами, не имѣющими электрическихъ зарядовъ.*

Если взять такое количество раствора, чтобы въ немъ была растворена одна граммъ-молекула электролита, притомъ  $\alpha$  долей его были бы іонизированы, тогда не іонизированныхъ молекулъ будетъ  $1 - \alpha$ ; если молекула диссоціируетъ на  $\nu$  іоновъ, число іоновъ будетъ  $\nu\alpha$ ; а общее число молекулъ  $1 - \alpha + \nu\alpha$ , т. е. возрастаніе осмотического давленія будетъ въ  $1 + \alpha(\nu - 1) = i$  ... урavn. № 1.

Эту формулу въ 1887 г. Св. Арреніусъ провѣрилъ на цѣломъ рядѣ веществъ (см. табл. XXI), сравнивая  $i$ , вычисленное изъ величинъ  $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$  (по даннымъ Кольрауша) съ величинами  $i$ , вычисленными изъ данныхъ криоскопическаго метода.

§ 3. **Вычисленіе  $i$  и  $\alpha$ .** Изъ урavn. № 10 и № 5 гл. VIII слѣдуетъ

$$i = \frac{E_{\text{оп.}}}{E_2}$$

т. е. для водныхъ растворовъ

$$i = \frac{E_{\text{оп.}}}{1,852}$$

а такъ какъ

$$\Delta t = CE_{\text{оп.}}$$

слѣдовательно

$$i = \frac{\Delta t}{1,852C} \quad \dots \dots \dots \text{ урavn. № 2}$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Т а б л и ц а XXI.

Степень элентролитической диссоциации для концентраций 1 гр. въ литръ <sup>1)</sup>.

Ф о р м у л а.	$\alpha$	$i = \frac{\Delta t}{1,85 C}$	$i = 1 + \alpha (v - 1)$
Н е э л е к р о л и т ы.			
CH <sub>3</sub> HO . . . . .	0,00	0,94	1,00
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (HO) <sub>3</sub> . . . . .	0,00	0,92	1,00
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> . . . . .	0,00	1,00	1,00
О с н о в а н и я.			
Ba(HO) <sub>2</sub> . . . . .	0,84	2,69	2,67
KHO . . . . .	0,93	1,91	1,93
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> . . . . .	0,03	1,09	1,03
NH <sub>3</sub> . . . . .	0,01	1,03	1,01
К и с л о т ы.			
HCl . . . . .	0,90	1,98	1,90
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,60	2,06	2,20
COOH . COOH. . . . .	0,25	1,25	1,50
CH <sub>3</sub> . COOH. . . . .	0,01	1,03	1,01
HCN . . . . .	0,00	1,05	1,00
С о л и.			
KCl . . . . .	0,86	1,82	1,86
KNO <sub>3</sub> . . . . .	0,81	1,67	1,81
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,67	2,11	2,33
BaCl <sub>2</sub> . . . . .	0,77	2,63	2,54
CuSO <sub>4</sub> . . . . .	0,35	0,97	1,35
CdSO <sub>4</sub> . . . . .	0,35	0,75	1,35
Cd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	0,33	1,68	1,66

<sup>1)</sup> Приведена только часть данныхъ большой таблицы Св. Аррениуса 1887 г., такъ какъ большинство изъ нихъ въ настоящее время имѣють только историческое значеніе и замѣнены болѣе точными.

УДУНТ  
(ИПБТ)

Подставляя значеніе  $i$  изъ уравн. № 1 въ уравн. № 2, получаемъ

$$\alpha = \frac{\frac{\Delta t}{1,852C} - 1}{\nu - 1} \quad . . . \text{уравн. № 3}$$

при  $\nu = 2$ , т. е. для электролитовъ, распадающихся на два іона,

$$\alpha = \frac{\Delta t}{1,852C} - 1 \quad . . \text{уравн. № 3 bis}$$

Таблица XXII взята изъ работы Ф. Флюгеля 1912 года. Примѣняя для измѣренія температуры термоэлементы и крайне чувствительный гальванометръ, Ф. Флюгель дѣлаетъ отсчеты съ чувствительностью до стотысячныхъ долей градуса.

Т а б л и ц а XXII.  
Растворы KCl (по Ф. Флюгелю).

$C$	$\Delta t$	$\alpha$ криоскопич. по урав. № 3 bis.	$\alpha$ электропров. $= \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ (дан. Кольрауша).
0,001	0,00366	0,98	0,98
0,01	0,03584	0,93	0,94
0,1	0,3464	0,87	0,86

Для другихъ, изученныхъ Ф. Флюгелемъ, солей отступленія  $\alpha$  криоскопическаго отъ  $\alpha$  изъ электропроводности не превышаютъ для очень разбавленныхъ растворовъ нѣсколькихъ процентовъ. Эти отступленія не могутъ быть истолкованы противъ теоріи электролитической диссоціаціи, т. к. не существуетъ ни одной теоріи, для которой, при ея опытной провѣркѣ, не наблюдалось бы отступленій въ связи съ ошибками опыта и неизбѣжнымъ несовершенствомъ научныхъ теорій<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Современное ученіе „О познаніи“ отказалось отъ наивнаго представленія о вѣчности и неизмѣнности научныхъ теорій. Исторія прошила научила разсматривать научную теорію только въ связи съ опредѣленнымъ моментомъ развитія вѣчно прогрессирующей науки. Одно несомнѣнно: чѣмъ совершеннѣе теорія, тѣмъ она жизнеспособнѣе.

Концентрированные растворы некоторых солей также удовлетворяют требованиямъ теории Св. Аррениуса, какъ видно изъ табл. XXIII.

Т а б л и ц а XXIII.

Величины  $i$  для растворовъ хлористаго налія.

Концентрація: гр. эквивал. на 1000 гр. H <sub>2</sub> O.	$i$ криоскопич. метод., по дан- нымъ В. А. Кистяковского <sup>1)</sup>	$i$ изъ электр. по Кольраушу.
0,2362	1,83	1,84
0,4760	1,78	1,79
0,965	1,73	1,76
[1,989	1,71	1,72

§ 4. Новѣйшая провѣрка теории Аррениуса. Въ 1912 г. опубликована работа Нойеса и Фалька <sup>2)</sup>, въ которой дана сводка почти всѣхъ извѣстныхъ въ настоящее время величинъ  $\alpha$  для различныхъ электролитовъ и различныхъ концентрацій въ предѣлахъ отъ безконечнаго разбавленія до 0,6 норм. растворовъ. Изъ этой таблицы видно, что большинство электролитовъ въ этихъ предѣлахъ концентрацій не даетъ отступленія большихъ 2%. Наиболѣе согласныя съ теоріей данныя получаются для азотнокислыхъ солей различныхъ катионовъ и для галлоидныхъ соединений щелочныхъ металловъ. Отступленія, достигающія 5%, наблюдаются для сѣрнокислыхъ солей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ, и, наконецъ, значительныя отступленія, какъ это видно также и изъ табл. XXI, наблюдаются для сѣрнокислыхъ и галлоидныхъ соединений тяжелыхъ металловъ. Причина послѣднихъ отступленій объяснена въ 1890 г. В. А. Кистяковскимъ, именно, образованіемъ уплотненныхъ молекулъ (см. § 6 гл. IV). Этимъ объясняются значительныя отступленія, наблюдаемыя

<sup>1)</sup> Въ свое время (1889) эти, полученные мной, данныя опредѣлили мое отношеніе къ теории Аррениуса.

<sup>2)</sup> A. A. Noyes and K. S. Falk. The Journal of the American Chemical Soc. XXXIV, 486 (1912).

УДУНТ  
(ИПБТ)

для сѣрнокислыхъ солей тяжелыхъ металловъ, для которыхъ  $i$ , вычисленное изъ электропроводности, больше чѣмъ  $i$ , вычисленное изъ кріоскопическихъ данныхъ. Для объясненія случаевъ, подобныхъ найденнымъ для  $MgCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $CaCl_2$  и т. п., гдѣ имѣетъ мѣсто какъ разъ обратное соотношеніе, должно обратиться къ теоріи гидратовъ (см. гл. VII § 14).

§ 5. **Кислоты и основанія.** Гитторфъ первый указалъ, что признакомъ кислоты должно считать не кислородъ, который, согласно старымъ воззрѣніямъ, опредѣлялъ кислотность, а водородъ. Гитторфъ разсматривалъ всѣ электролиты какъ соли, при чемъ кислоты являются, согласно Гитторфу, солями водорода, а основанія—гидроксильными солями. Однако полную ясность въ эту область внесла теорія Арреніуса, согласно которой признакомъ кислоты является присутствіе іона водорода, а щелочи — іона гидроксила. Вотъ какъ Р. Абеггъ <sup>1)</sup> описываетъ признаки нахождения въ растворѣ іоновъ  $H^+$  и  $OH^-$ .

#### $H^+$ — іонъ

1) измѣняетъ цвѣтъ „индикаторовъ“, окрашиваетъ голубые растворы лакмуса въ красные; растворы метилоранжа въ красные и обезцвѣчиваетъ красный феноль-фталеинъ и т. п.,

2) каталитически ускоряетъ разложеніе <sup>2)</sup> сложныхъ эфировъ водой на спиртъ и кислоту, иверсію сахара, гидролизъ мальтозы и др.;

3) растворяетъ многіе металлы, мраморъ и др.,

4) даетъ кислый вкусъ.;

5) уничтожаетъ характерныя свойства іона  $OH^-$ .

#### $OH^-$ — іонъ

<sup>1)</sup> Проф. Р. Абеггъ (Бреславль) одинъ изъ самыхъ блестящихъ ученыхъ школы Арреніуса-Нернста. Род. 1869 погибъ 1910, при крушеніи воздушнаго шара.

<sup>2)</sup> Также ускоряетъ и образованіе изъ спирта и кислоты самаго эфира.

1) Цвѣтъ индикаторовъ измѣняетъ въ обратную  $\text{H}^+$  іонамъ сторону;

2) омыляетъ сложные эфиры;

3) ускоряетъ каталитически конденсацію ацетоновъ, какъ и обратную реакцію, ускоряетъ превращеніе гіосціамина въ атропинъ и др.;

4) уничтожаетъ всѣ характерные признаки  $\text{H}^+$  іоновъ.

Характернымъ признакомъ кислотъ и основаній является ихъ каталитическое дѣйствіе, это, по всей вѣроятности, связано съ тѣмъ, что вода, играющая всегда извѣстную роль въ самихъ реакціяхъ, іонизируется на водородъ и гидроксилъ.

§ 6. **Амфотерные электролиты.** Этимъ названіемъ опредѣляютъ тѣ электролиты, которые одновременно даютъ и іонъ водорода и іонъ гидроксила. Къ нимъ прежде всего должна быть отнесена вода.

Лунденъ 1906 г. раздѣлилъ остальные амфотерные электролиты на два типа. Прежде всего такіе, которые содержатъ группу гидроксила, дающаго какъ іоны водорода, такъ и іоны гидроксила. Представителей этой группы очень много среди соединений неорганической химіи, на примѣръ, гидратъ окиси алюминія и др. Второй типъ амфотерныхъ электролитовъ это соединения органической химіи, обладающія обѣими функціями, какъ основанія, такъ и кислоты, на примѣръ, аминокислоты и др.

§ 7. **Сила кислотъ и основаній.** Качественное отличіе кислотъ и основаній въ смыслѣ силы ихъ дѣйствія на различные реагенты было уже раньше ясно для химиковъ, количественныя соотношенія дала теорія Арреніуса. Для опредѣленія силы различныхъ кислотъ и основаній прежде прибѣгали къ теплотамъ ихъ нейтрализаціи, или къ изученію взаимнаго вытѣсненія изъ солей кислотъ кислотами и основаній основаніями. Очевидно, что, если искать химическихъ методовъ для опредѣленія силы различныхъ кислотъ и основаній, тогда прежде всего должно остановиться на такихъ реакціяхъ, которыя совершаются при постоянной температурѣ,

УДУНТ  
(ИПБТ)

т. е. безъ разогрѣванія. Наиболюе подходящими можно считать каталитическія дѣйствія кислотъ, напрімѣръ, разложеніе сложныхъ эфировъ, инверсію сахара и т. п.; а для основаній—реакцію омыленія сложныхъ эфировъ. Оствальдъ показалъ, еще до появленія теоріи Арреніуса, не только качественный параллелизмъ скоростей этихъ реакцій и электропроводности, но и количественную связь для этихъ величинъ. Если, слѣдуя первымъ работамъ Оствальда, выбрать для опредѣленія силы кислоты степень ея электролитической диссоціаціи, тогда, очевидно, что придется всегда упоминать и о той концентраціи, о которой идетъ рѣчь, ибо іонизація возрастаетъ съ разбавленіемъ и въ безконечно разбавленномъ растворѣ всѣ кислоты, соотвѣтственно всѣ основанія обладаютъ одинаковой силой. Оствальдъ, сейчасъ же по опубликованіи теоріи Св. Арреніуса, указалъ, что для опредѣленія силы кислотъ, теперь можно сказать вообще электролитовъ, должно пользоваться константой электролитической диссоціаціи, т. е. величиной  $K$  уравненія Оствальда (см. § 4 гл. VII). Для этой цѣли могутъ служить также константы уравненій Вантъ-Гоффа, Банкрофта и др. (см. § 5—6 гл. VII). Изъ этихъ уравненій видно, что при одинаковыхъ концентраціяхъ различныхъ электролитовъ, съ возрастаніемъ величины  $\alpha$ , переходя отъ электролита къ электролиту, возрастаютъ и константы.

Если остановиться на уравненіи Оствальда

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

тогда для слабыхъ электролитовъ, при очень малой величинѣ  $\alpha$ , можно пренебречь  $\alpha$  по сравненію съ единицей. Обозначивъ теперь константы для такихъ различныхъ слабыхъ электролитовъ черезъ  $K_1, K_2, K_3$  и т. д., а диссоціаціи при одинаковыхъ  $v$  соотвѣтственно черезъ  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  и т. д., получаемъ, что

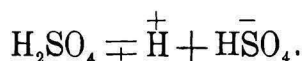
$$\frac{\alpha_1}{\sqrt{K_1}} = \frac{\alpha_2}{\sqrt{K_2}} = \frac{\alpha_3}{\sqrt{K_3}} = \text{и т. д.} \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 4.}$$

Т. е. степени іонизаціи очень слабыхъ электролитовъ, при

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

одинаковыхъ разбавленіяхъ, относятся какъ квадратные корни изъ константъ.

Химикамъ было ясно, что соляная, азотная, или сѣрная кислоты сильнѣе уксусной, уксусная сильнѣе углекислоты или синильной кислоты. Порядокъ ихъ обыкновенно опредѣлялся опытами вытѣсненія одной кислоты другою (см. ниже § 14). Недостатокъ стараго метода состоялъ въ томъ, что результатъ могъ зависѣть отъ выбраннаго основанія при опредѣленіяхъ силы кислоты и кислоты при опредѣленіи силы основанія. Константа уравненія Оствальда даетъ однозначное рѣшеніе этому вопросу. Въ общемъ порядокъ при классификаціи кислотъ по ихъ силѣ остался прежній, но выяснилось, что соляная и азотная кислота сильнѣе сѣрной, даже если принять во вниманіе диссоціацію послѣдней въ концентрированныхъ растворахъ по уравненію



Благодаря методу Оствальда, въ настоящее время можно отличить силы такихъ сходныхъ въ этомъ отношеніи кислотъ, какъ уксусная и пропионовая, и теперь для характеристики каждой вновь открываемой растворимой кислоты опредѣляютъ ея константу по Оствальду.

Сила различныхъ основаній была изучена Бредихомъ (см. § 4, гл. VII), т. е. для нихъ были опредѣлены константы по Оствальду. Щелочи и замѣщенные амоніи попрежнему остались наиболѣе типичными представителями этого класса соединений, затѣмъ удалось установить количественными данными, т. е. константой Оствальда, разницу въ щелочности различныхъ аминовъ, анилиновъ и т. п.

Амфотерные электролиты оказались, какъ и вода, съ очень слабо выраженными обѣими функціями.

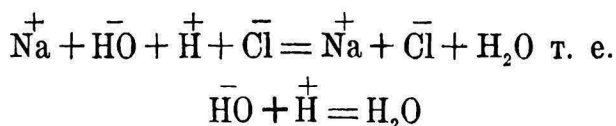
**§ 8 Термонейтральность и теплоты нейтрализаціи.** При смѣшеніи очень разбавленныхъ растворовъ солей (не дающихъ осадка) обычно не наблюдается выдѣленія тепла, хотя согласно старымъ возрѣніямъ при этомъ въ извѣстныхъ случаяхъ должна наступить реакція двойного обмѣна. Это отсут-

УДУНТ  
(ИПБТ)

ствіе теплого эффекта было уже известно Гессу (1812) и получило название *термонейтральности*. Съ точки зрѣнія новой теоріи термонейтральность объясняется тѣмъ, что при смѣшеніи вполнѣ іонизированныхъ солей никакихъ химическихъ реакцій не происходитъ, т. к. іоны остаются попрежнему въ свободномъ состояніи и схема двойного обмѣна можетъ быть написана:



Согласно этому, явленіе нейтрализаціи кислотъ щелочами въ разбавленныхъ растворахъ, при ихъ полной іонизаціи, сводится къ химической реакціи между іонами гидроксила и водорода по схемѣ:



Это подтверждается извѣстнымъ фактомъ, что теплота нейтрализаціи для всѣхъ сильныхъ (вполнѣ іонизированныхъ) кислотъ сильными (вполнѣ іонизированными) основаніями была найдена для 18° одной и той же, около <sup>1)</sup> 13800. Послѣдняя

<sup>1)</sup> По даннымъ Вормана 1905 г. теплота нейтрализаціи ( $Q$ ) при образованіи разбавленныхъ растворовъ солей выражается уравненіемъ

$$Q = Q_0 - Bt.$$

Значенія величинъ  $Q$  и  $B$  приведены въ таблицѣ.

Формула.	$Q_0$	$B$
KCl	14759	49,0
NaCl	14620	51,8
KNO <sub>3</sub>	14755	51,3
NaNO <sub>3</sub>	14689	55,0

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

величина близка къ тепловому эффе́кту реакціи <sup>1)</sup>  $\text{H}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$  при 18°. Отступленія для теплотъ нейтрализаціи отъ этой величины обязаны неполной іонизаціи кислотъ и оснований и слѣдовательно опредѣляются тепловымъ эффе́ктомъ іонизаціи.

§ 9. Измѣненіе константы іонизаціи съ температурой и тепловой эффе́ктъ іонизаціи воды. Константа іонизаціи воды вычисляется изъ концентраціи ея іоновъ согласно закону активныхъ массъ

$$K_w = (\text{H}^+) (\text{HO}^-)$$

Если использовать для вычисления этой величины данныя, приведенныя на 128 стр., тогда для 18°  $K_w = 0,64 \cdot 10^{-14}$ . Однако вычисления по электропроводности не могутъ дать особенно точной величины для  $K_w$ , т. к. нельзя ручаться за полную чистоту даже лучшей „Кольраушевской“ воды.

Лучшимъ методомъ для опредѣленія степени іонизаціи воды является гидролизъ (см. ниже § 13). Въ 1910 году Нойесъ изучилъ гидролизъ уксуснокислаго амонія въ предѣлахъ отъ 0° до 306° и вычислилъ константу іонизаціи воды, приведенную въ таблицѣ XXIV. Изъ таблицы XXIV видно, что вычисленная изъ электропроводности величина для 18° крайне близка къ константѣ найденной гидролизомъ.

Согласно знакамъ, принятымъ въ изслѣдованіи Нойеса, обозначимъ теплоту іонизаціи воды черезъ  $-Q$ , тогда исчезнетъ знакъ минусъ въ уравненіи Ванъ-Гоффа гл. IX § 8, и оно приметъ видъ

$$-\frac{d \log_n K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \text{уравненіе № 5.}$$

<sup>1)</sup> Нойесъ въ 1910 г. вычислилъ этотъ тепловой эффе́ктъ и нашель его равнымъ  $= 14950 - 49,5 t$ .

<sup>2)</sup> Кольраушъ и Гейдевейлеръ 1894 г. вводили небольшую поправку на степень загрязненія наихудше проводящей воды, однако, повидимому, эту поправку не возможно достаточно точно опредѣлить.

При интегрировании этого уравнения Нойесъ положилъ, что  $Q$  является линейной функцией температуры,

$$Q = Q_0 + BRT.$$

Интегрируя въ предѣлахъ отъ  $T_2$  до  $T_1$ , соотвѣтственно отъ  $K_2$  до  $K_1$ , получаемъ

$$\log_n \frac{K_2}{K_1} - B \log_n \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_0}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad . \quad . \text{ ур. № 6.}$$

Подставляя данныя для  $0^\circ$ ,  $18^\circ$  и  $100^\circ$  для  $K$  послѣдовательно въ урав. № 6, Нойесъ вычислилъ, что

$Q_0 = 28460$  и  $B = -24,923$ , при  $R = 1,985$  получается

$$Q = 28460 - 49,5 T \quad \text{уравн. № 7 } ^1)$$

По уравненію № 7 для реакціи іонизаціи воды вычисляются тепловые эффекты, приведенные въ таблицѣ XXIV подъ буквой— $Q$ , т. к.  $Q$  соотвѣтствуетъ теплотѣ образованія воды изъ ея іоновъ

Т а б л и ц а XXIV.

Измѣненіе теплоты и константы іонизаціи воды съ температурой по даннымъ Нойеса.

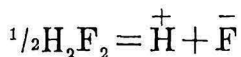
Температура.	— $Q$ теплот. іонизаціи.	Константа іонизаціи воды $K \cdot 10^{14}$ .
0	— 14950	0,088
18	— 14055	0,46
25	— 13710	0,81
50	— 12470	4,5
100	— 9995	48,0
128	— 8610	114,0
156	— 7225	217,0

<sup>1)</sup> Уравн. № 7 тождественно съ приведеннымъ въ примѣчаніи къ § 8, только  $T = 273 + t$ .

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Данныя Нойеса приводятъ къ весьма интересному выводу, что при температурахъ, лежащихъ около  $300^{\circ}$ , величина  $Q$  станетъ отрицательной и величина  $K$  перейдетъ черезъ максимумъ, т. е. теплота нейтрализаціи сильныхъ кислотъ сильными основаніями вблизи  $300^{\circ}$  будетъ отрицательной величиной. Опытно это пока остается не провѣреннымъ.

§ 10. Вычисленіе теплоты іонизаціи электролитовъ. Подъ теплотой іонизаціи подразумѣвается тотъ тепловой эффектъ, который соотвѣтствуетъ распаденію даннаго вещества на іоны въ водномъ растворѣ. Эти величины въ большинствѣ случаевъ отрицательны, т. е. молекулы какъ и въ случаѣ воды распадаются на іоны съ поглощеніемъ тепла. Исключеніе представляютъ нѣкоторыя кислоты и въ частности фтористоводородная, формула которой, по новѣйшимъ даннымъ, соотвѣтствуетъ  $H_2F_2$ . Впервые теплота іонизаціи электролитовъ была вычислена Св. Арреніусомъ 1889 г., затѣмъ тѣмъ же авторомъ въ 1892 году при помощи уравненія № 5. Это уравненіе интегрировалось при предположеніи постоянства  $Q$ , что допустимо только для вычисленія приближеннаго значенія и то въ небольшихъ предѣлахъ температуры, поэтому полученные величины нами не приводятся. Однако на одну изъ нихъ мы укажемъ, именно для  $H_2F_2$  была получена величина около 3000 калорій, т. е. при диссоціаціи



выдѣляется около 3000 калорій.

§ 11. Теплоты нейтрализаціи слабыхъ кислотъ и оснований. Въ то время какъ теплота нейтрализаціи сильной кислоты сильнымъ основаніемъ близка къ теплотѣ образованія воды изъ ея іоновъ, т. е. постоянна, теплота нейтрализаціи слабыхъ электролитовъ мѣняется отъ электролита къ электролиту.

Арреніусъ указалъ, что для ея вычисленія необходимо принять во вниманіе:

1) Тепловой эффектъ ассоціаціи воды изъ  $\overset{+}{H}$  и  $\overset{-}{HO}$  равный  $Q$ .

УДУНТ  
(ИПБТ)

2) Тепловой эффектъ реакціи іонизаціи кислоты, согласно реакціи  $\text{HA} = \overset{+}{\text{H}} + \overset{-}{\text{A}}$  равный  $Q_1$ , при ея іонизаціи соотвѣтствующій  $\alpha_1$  въ данномъ нейтрализуемомъ растворѣ, будетъ составлять  $(1 - \alpha_1) Q_1$ ;

3) тепловой эффектъ іонизаціи основанія, согласно реакціи  $\text{RHO} = \overset{+}{\text{R}} + \overset{-}{\text{Ho}}$  равный  $Q_2$ , при іонизаціи  $\alpha_2$  въ данномъ нейтрализуемомъ растворѣ, будетъ составлять  $(1 - \alpha_2) Q_2$ ;

4) тепловой эффектъ ассоціаціи соли изъ ея іоновъ, по реакціи  $\overset{+}{\text{R}} + \overset{-}{\text{A}} = \text{RA}$  равный  $Q_3$ , при іонизаціи соли равный  $\alpha_3$ , будетъ  $(1 - \alpha_3) Q_3$ .

Общій тепловой эффектъ нейтрализаціи ( $Q_{RA}$ ) будетъ равенъ

$$Q_{RA} = Q + (1 - \alpha_1) Q_1 + (1 - \alpha_2) Q_2 + (1 + \alpha_3) Q_3 \text{ ур. № 8}$$

Приведемъ примѣръ, фтористоводородную кислоту при ея нейтрализаціи їдкимъ натромъ, въ этомъ случаѣ можно пренебречь двумя послѣдними членами ур. № 8, тогда оно принимаетъ видъ

$$Q_{NaF} = Q + (1 - \alpha_1) Q_1 \quad . \text{ ур. № 8bis}$$

Для фтористоводородной кислоты имѣются данныя Томсена, который нейтрализовалъ ее въ 0,25 норм. растворѣ;  $\Lambda$  для фтористоводородной кислоты въ такомъ растворѣ найдено равнымъ 30; а  $\Lambda_\infty = 380$ ; откуда  $\alpha_1$  близка къ 0,08 и слѣдовательно, т. к.  $Q_1$ , согласно предыдущему параграфу, около 3000 калорій, имѣемъ теплоту нейтрализаціи  $^{1/2} \text{H}_2\text{F}_2$  при  $18^\circ$

$$Q_{NaF} = 14055 + 0,92 \cdot 3000 = 16815.$$

Томсенъ для этой кислоты нашелъ теплоту нейтрализаціи равную 16300. Такимъ образомъ большая теплота нейтрализаціи фтористоводородной кислоты говоритъ не о томъ, что она сильнѣе соляной и др. кислотъ, а наоборотъ, что она слабѣе <sup>1)</sup>, ибо ея іонизаціа значительно меньше. Дѣйстви-

<sup>1)</sup> Слабость этой кислоты находится въ связи съ уплотненіемъ ея молекулъ въ водныхъ растворахъ съ образованіемъ  $\text{H}_2\text{F}_2$ .

тельно Томсенъ также нашелъ, что фтористоводородная кислота почти нацѣло вытѣсняется соляной.

§ 12. **Изогидрическіе растворы.** Въ 1888 году Св. Арреніусъ, исходя изъ теоріи электролитической диссоціаціи, при помощи новаго понятія *изогидрическіе* растворы, указываетъ на методы вычисленія электропроводности смѣси бинарныхъ электролитовъ, имѣющихъ общій іонъ. *Изогидрическіми* были названы такіе растворы, которые при смѣшеніи не мѣняютъ степени своей іонизаціи. Арреніусъ доказалъ, что это наблюдается только въ томъ случаѣ, если концентрація общаго іона одинакова въ обоихъ растворахъ. Обозначимъ концентрацію бинарныхъ электролитовъ въ смѣси черезъ  $C_1$  и  $C_2$ , а степень іонизаціи черезъ  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , тогда по закону активныхъ массъ (см. гл. IX, § 2) для перваго электролита константа равновѣсія  $K_1$  вычисляется по уравненію

$$K_1 = \frac{\alpha_1 C_1 (\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2)}{(1 - \alpha_1) C_1} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} (\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2) \text{ уравн. № 9}$$

а для втораго

$$K_2 = \frac{\alpha_2 C_2 (\alpha_2 C_2 + \alpha_1 C_1)}{(1 - \alpha_2) C_2} = \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} (\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2) \text{ уравн. № 9}$$

Согласно закону Оствальда, въ растворахъ до смѣшенія перваго и втораго электролита, при той же степени іонизаціи и при концентраціяхъ, которой она соотвѣтствуетъ ( $C_3$  и  $C_4$ ), имѣемъ

$$K_1 = \frac{\alpha_1^2 C_3}{1 - \alpha_1} \text{ и } K_2 = \frac{\alpha_2^2 C_4}{1 - \alpha_2} \text{ . уравн. № 10}$$

Сравнивая уравненія № 9 и № 10, получаемъ

$$\begin{aligned} \alpha_1 C_3 &= \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 \\ \alpha_2 C_4 &= \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 \end{aligned}$$

или

$$\alpha_1 C_3 = \alpha_2 C_4 \text{ . . . . уравн. № 11}$$

Изъ уравненія № 11 вытекаетъ правило Арреніуса для изогидрическихъ растворовъ, ибо  $\alpha_1 C_3$  и  $\alpha_2 C_4$  суть не что иное какъ одинаковыя концентраціи общаго іона, равенство

УДУНТ  
(ИПБТ)

которыхъ алгебраически связано съ одинакою степенью электролитической диссоціаціи въ первоначальныхъ растворахъ и въ смѣси.

Изъ уравн. № 9 и № 10 слѣдуетъ, если пренебречь для очень слабыхъ электролитовъ  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  по сравненію съ единицей, что

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \text{ и что } \frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1^2 C_3}{\alpha_2^2 C_4}$$

сравнивая послѣднія уравненія получаемъ

$$\frac{C_3}{C_4} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \text{ уравн. № 12}$$

Послѣднее уравненіе, хотя имѣетъ только приближенное значеніе, т. к. не можетъ быть примѣнено къ очень разбавленнымъ растворамъ (при большихъ  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ), однако въ остальныхъ случаяхъ, даетъ возможность вычислять изогидрическія *концентраціи какъ обратно-пропорціональныя константамъ Оствальдовскаго уравненія.*

Аррениусъ подтвердилъ послѣдніе выводы на опытахъ съ смѣсями кислотъ, на примѣръ, отношеніе константы муравьиной кислоты ( $2,00 \cdot 10^{-4}$ , табл. XV) къ константѣ уксусной ( $0,18 \cdot 10^{-4}$ ) составляетъ 11,11 и дѣйствительно, когда былъ взятъ растворъ 1,111 норм. уксусной, то онъ оказался изогидричнымъ съ 0,1 норм. муравьиной.

Принципъ изогидріи даетъ возможность вычислить электропроводность любой смѣси бинарныхъ электролитовъ съ общимъ іономъ. Для этого только должно воду данной смѣси распределить между двумя электролитами, если общій объёмъ смѣси будетъ  $v$ , тогда должно его разбить на два такихъ объема  $v_1$  и  $v_2$ , чтобы растворенные въ этихъ объемахъ электролиты оказались изогидричными. Если удѣльная электропроводность перваго при этомъ распределеніи окажется  $x_1$ , а втораго  $x_2$ , тогда удѣльная электропроводность смѣси ( $x$ ).

$$x = \frac{x_1 v_1 + x_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

Принципъ изогидріи позволяетъ также вычислить уменьшеніе іонизаціи даннаго электролита отъ прилитія къ нему

УДУНТ  
(ИПБТ)

второго съ общимъ іономъ. Дѣля уравн. № 9 первое на второе и пренебрегая величинами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  по сравненію съ единицей, что можно сдѣлать для среднихъ концентрацій слабыхъ электролитовъ, получаемъ

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad . \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 13}$$

При одинаковой концентраціи до смѣшенія перваго электролита со вторымъ, но при другой его іонизаціи ( $\alpha_3$ ) имѣемъ изъ уравн. № 9 и № 10

$$K_1 = \frac{\alpha_3^2 C_1}{1 - \alpha_3} = \frac{\alpha_1^2 C_1}{1 - \alpha_1} \left( 1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{C_2}{C_1} \right)$$

отсюда и изъ уравн. № 13, пренебрегая опять таки  $\alpha_3$  и  $\alpha_1$  по сравненію съ единицей, слѣдуетъ:

$$\frac{\alpha_3}{\alpha_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2}{K_1} \frac{C_2}{C_1}} \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 14}$$

Изъ уравненія № 14 очевидно, что въ томъ случаѣ, когда вновь прилитый электролитъ обладаетъ меньшей константой, т. е.  $K_2 < K_1$  при близкихъ  $C_2$  и  $C_1$  онъ оказываетъ очень малое вліяніе на измѣненіе степени іонизаціи перваго электролита, ибо отношеніе  $\frac{\alpha_3}{\alpha_1}$  будетъ близко къ единицѣ. Только въ томъ случаѣ, когда  $K_2 > K_1$ , величина  $\alpha_1$  будетъ значительно меньше  $\alpha_3$  (при близкихъ  $C_2$  и  $C_1$ ). Поясимъ на примѣрѣ, предложенномъ проф. Абегомъ, для уксусной кислоты и ціаноксусной, константа послѣдней равна  $37 \cdot 10^{-4}$ . Къ нормальному раствору уксусной кислоты прибавлено столько ціаноксусной, чтобы концентрація послѣдней оказалась нормальной. Степень іонизаціи уксусной кислоты ( $\alpha_3$ ) въ нормальномъ растворѣ приблизительно равна

$$\sqrt{K}, \text{ т. е. } \sqrt{0,18 \cdot 10^{-4}}; \alpha_3 = 0,00425,$$

далѣе

$$\frac{\alpha_3}{\alpha_1} = \sqrt{1 + 205} = 14,4, \text{ т. е. } \alpha_1 = 0,0003$$

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Отсюда видно, что прибавка сильной кислоты почти совершенно уничтожит іонизацію слабой. Если теперь разсмотримъ обратный процессъ, т. е. прибавку къ нормальному раствору ціаноуксусной кислоты (іонизація  $\alpha^1_3$ ) уксусной, то легко убѣдиться, что послѣдняя почти не измѣняетъ іонизаціи первой, болѣе сильной кислоты, ибо теперь

$$\frac{\alpha^1_3}{\alpha^1_1} = \sqrt{1 + \frac{1}{205}} = 1,0025,$$

т. е. первоначальная іонизація ціаноуксусной кислоты  $\alpha^1_3$  при прибавкѣ къ ней уксусной (до нормальной концентраціи) уменьшится только на 0,25% ( $\alpha^1_1$ ).

Значительнымъ пониженіемъ іонизаціи слабого электролита отъ прибавки сильнаго съ общимъ іономъ воспользовался Св. Арреніусъ при изученіи скорости омыленія сложныхъ эфировъ аміакомъ.

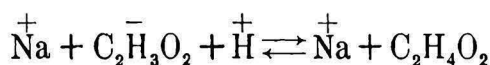
Если изучать омыленіе уксусноэтилового эфира аміакомъ, тогда не наблюдается константъ для скорости омыленія. Арреніусъ это явленіе объяснилъ вліяніемъ образующейся  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , которая, какъ соль, значительно іонизирована, слѣдовательно понижаетъ іонизацію  $\text{NH}_4\text{NO}$  и тѣмъ измѣняетъ величину константы. Прибавивъ къ аміаку заранѣе значительное количество  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , Арреніусъ наблюдалъ константу для скорости омыленія, хотя значительно меньшую, чѣмъ въ началѣ реакціи безъ присутствія избытка  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Избытокъ  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  поддерживалъ постоянство электролитической диссоціаціи  $\text{NH}_4\text{NO}$ .

Въ аналитической химіи безсознательно пользовались приемомъ пониженія степени іонизаціи, т. к. теорія соотвѣствующихъ процессовъ была выяснена позже самимъ Арреніусомъ, Оствальдомъ, Абеггомъ и др. Какъ на примѣръ, укажемъ на общеизвѣстный фактъ, что гидратъ окиси магнія отчасти осаждается аміакомъ и не осаждается аміакомъ въ присутствіи избытка амонійныхъ солей, ибо послѣднія настолько понижаютъ іонизацію аміака, что его прибавка не увеличиваетъ концентраціи гидроксила до соотвѣствующей осажденію  $\text{Mg}(\text{NO})_2$ .

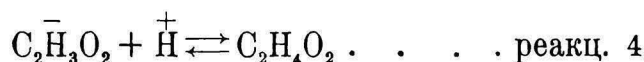
§ 13. **Гидролизъ.** Гидролизомъ называется разложеніе солей водою съ образованіемъ кислотъ и щелочей. Замѣтный гидролизъ наступаетъ только въ тѣхъ случаяхъ, когда въ составъ соли входятъ слабая кислота или слабое основаніе.

Когда или кислота, или основаніе являются слабыми, на-примѣръ, уксусно-натровая соль или хлористый амоній, тогда, при алгебраическомъ выраженіи равновѣсія, приходятъ къ тождественнымъ формуламъ, поэтому остановимся на случаѣ слабой кислоты.

Уравненіе реакціи гидролиза  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  будетъ



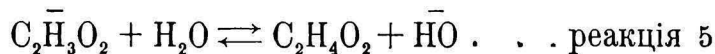
или



Константа этого уравненія будетъ не что иное какъ  $\frac{1}{K}$ , гдѣ  $K$  будетъ Оствальдовская константа, ибо реакція 4 какъ разъ представляетъ реакцію іонизаціи, только въ обратномъ направленіи, слѣдовательно

$$\frac{1}{K} = \frac{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)}{(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-) (\overset{+}{\text{H}})} \quad . \quad . \quad . \quad \text{уравн. № 15}$$

Изучать аналитически непосредственно реакцію 4 въ присутствіи другихъ іоновъ очень трудно, поэтому, пользуясь правиломъ *b*, § 2, гл. IX, ее суммируютъ съ реакціей іонизаціи воды и получаютъ



Изучить реакц. 5 опытно не представляетъ особыхъ трудностей, измѣряя или скорости омыленія эфировъ (Шильдсъ 1893), или измѣреніемъ электропроводности, такъ какъ іонъ  $\overset{-}{\text{HO}}$  обладаетъ большей подвижностью, чѣмъ іонъ  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  (Нойесъ 1910 г.). Для теоретическаго расчета константы реакціи 5

должно уравн. № 15 умножить на уравнение для константы іонизаціи воды (№ 2 гл. IX), тогда получается

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K} = \frac{(C_2H_4O_2)(\bar{H}O)}{(C_2\bar{H}_3O_2)} \dots \text{урав. № 16}$$

Такимъ образомъ, опредѣляя опытно концентрацію іона гидроксила (равную концентраціи не іонизированной  $C_2H_4O_2$ ), и концентрацію  $C_2\bar{H}_3O_2$ , равную іонизированной части соли  $NaC_2H_3O_2$ , вычисляютъ  $K$ . Величина  $K$  извѣстна, такъ какъ соотвѣтствуетъ Оствальдовской константѣ для кислоты. Очевидно возможно такимъ образомъ опредѣлить константу іонизаціи воды

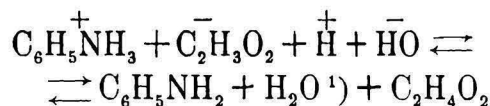
$$K_w = K_{\text{гидр.}} K$$

Приведемъ примѣръ гидролиза KCN, изученнаго въ 1893 г. Шильдсомъ. Абеггъ вычислилъ по даннымъ Шильдса величину  $K_{\text{гидр.}}$  равную  $1,1 \cdot 10^{-5}$  при  $24,2^\circ$ , для HCN  $K$  равна  $1,3 \cdot 10^{-9}$ , такимъ образомъ  $K_w$  для  $24,2^\circ$  вычисляется равной  $1,43 \cdot 10^{-14}$ , послѣдняя величина близка къ болѣе точной, найденной впослѣдствіи Нойесомъ (табл. XXIV) и къ величинѣ, вычисленной изъ электропроводности чистой воды при  $24,2^\circ$ , равной  $1,2 \cdot 10^{-14}$ .

Очевидно изъ уравн. № 16, что соль слабой кислоты гидролизуеть, давая щелочную реакцію, совершенно аналогично, соль слабого основанія, напр. солянокислый анилинъ гидролизуеть, давая кислую реакцію; уравненіе равновѣсія будетъ въ этомъ случаѣ

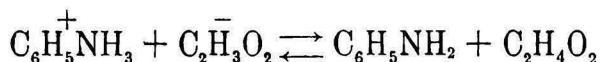
$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_{\text{основ.}}} = \frac{(C_6H_5NH_2)(\bar{H})}{(C_6H_5NH_3^+)}$$

Если и кислота и основаніе являются слабыми электролитами, тогда реакція гидролита выражается



<sup>1)</sup> Распаденіе  $C_6H_5NH_4O$  на  $C_6H_5NH_2$  и воду не вноситъ измѣненій въ число концентрацій, ибо, благодаря постоянству концентраціи воды, концентрація  $C_6H_5NH_2$  пропорціональна концентраціи  $C_6H_5NH_4O$ .

Суммируя эту реакцію съ реакціей іонизаціи воды, получаемъ



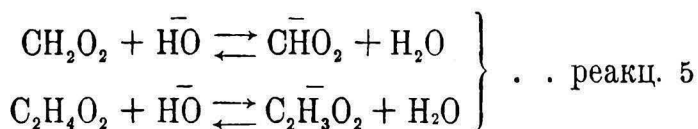
Если концентраціи гидролизированной части обозначимъ черезъ  $xC$ , тогда концентрація не гидролизированной будетъ  $C - xC$ , а уравненіе гидролиза въ этомъ случаѣ приметъ видъ

$$K = \frac{x^2}{(1-x)^2} \cdot \dots \cdot \text{уравн. № 17.}$$

т. е. гидролизированная доля данной соли ( $x$ ) въ такомъ случаѣ не будетъ мѣняться съ концентраціей <sup>1)</sup>.

§ 14. **Жадность кислотъ.** Теорія распредѣленія основанія между двумя кислотами была также выработана Арреніусомъ. Если обратиться къ случаю сильныхъ кислотъ и разбавленныхъ растворовъ, то тамъ имѣютъ мѣсто только изогидрическія вліянія, т. к. всѣ вещества, участвующія въ равновѣсіи, почти нацѣло іонизированы. При слабыхъ кислотахъ для опредѣленія жадности кислотъ можно примѣнить законъ „активныхъ массъ“, считая, что кислоты, не вступившія въ соединеніе съ основаніемъ, остались въ видѣ не іонизированныхъ молекулъ.

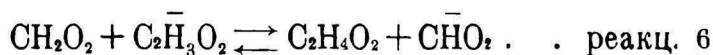
Тогда реакція нейтрализаціи (остановимся на примѣрѣ смѣси муравьиной и уксусной кислотъ) напишется



Изъ написанныхъ уравненій ясно видно, что константы этихъ реакцій будутъ величины обратныя константамъ гидролиза т. е.  $\frac{1}{K_{\text{гидр.}}^1}$  и  $\frac{1}{K_{\text{гидр.}}}$

<sup>1)</sup> Опытная провѣрка уравненія № 17 приурочивается обыкновенно къ даннымъ J. Walker'a (Дж. Вокеръ) 1890 г., сообщеннымъ частнымъ образомъ Св. Арреніусу, однако Дж. Вокеръ этихъ данныхъ въ 1890 г. не опубликовалъ, считая ихъ недостаточно точными, въ виду того, что электропроводность анилинацетата не остается постоянной даже въ теченіе нѣсколькихъ часовъ. Будущему изслѣдователю предстоитъ еще провѣрка уравненія № 17.

При вычитаніи второго уравненія реакц. 5 изъ перваго получаемъ реакцію, опредѣляющую жадность кислотъ



константа равновѣсія ( $K_{\text{жад.}}$ ) получится согласно главѣ IX § 2 дѣленіемъ константъ реакцій 5, т. е.

$$K_{\text{жад.}} = \frac{K_{\text{гидр.}}}{K_{\text{гидр.}}^1} . . . \text{ урavn. № 18.}$$

Съ другой стороны изъ реакціи 6 слѣдуетъ

$$K_{\text{жад.}} = \frac{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)(\text{C}\bar{\text{H}}\text{O}_2)}{(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{C}_2\bar{\text{H}}_3\text{O}_2)} . . . \text{ урavn. № 19.}$$

Если производить опыты въ условіяхъ, въ которыхъ работалъ Оствальдъ, т. е. на 1 граммъ - молекулу сильнаго основанія брать по 1 граммъ-молекулѣ кислотъ, тогда концентрации  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  и  $\text{C}\bar{\text{H}}\text{O}_2$  или  $\text{CH}_2\text{O}_2$  и  $\text{C}_2\bar{\text{H}}_3\text{O}_2$ , какъ другъ друга замѣняющія, должны быть равны. Обозначивъ нейтрализованную, т. е. ионизированную долю муравьиной кислоты ( $\text{C}\bar{\text{H}}\text{O}_2$ ) черезъ  $x$  изъ урavn. № 18 получаемъ

$$K_{\text{жад.}} = \frac{x^2}{(1-x)^2} . . . \text{ урavn. № 20.}$$

Изъ урavn. № 16 [ $K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K}$ ] и № 18 и № 20 слѣдуетъ

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} . . . \text{ урavn. № 21}$$

гдѣ  $K_1$  и  $K_2$  суть константы электролитической диссоціаціи по Оствальду ( $K$ ), отнесенныя къ муравьиной ( $K_1$ ) и уксусной ( $K_2$ ) кислотамъ

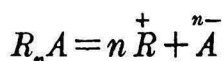
Если вмѣсто  $K_1$  и  $K_2$  подставить соответствующія величины (табл. XV), тогда  $x$ , т. е. доля нейтрализованной муравьиной кислоты, получается равной 0,77, а Оствальдъ въ 1878 нашелъ 0,76. Такое же совпаденіе чиселъ, найденныхъ Оствальдомъ въ 1878 году съ вычисленными Арреніусомъ

УДУНТ  
(ИПБТ)

въ 1889, наблюдается еще для 10 паръ кислотъ при распре-  
дѣленіи между ними сильнаго основанія.

Уравненіе № 21, опредѣляющее распредѣленіе основанія  
между кислотами, т. е. и взаимное вытѣсненіе кислотъ, рѣ-  
шаетъ крайне просто старую проблему.

§ 15. **Произведеніе растворимости и химическій анализъ.** Обычно  
реакціи аналитической химіи сводятся къ образованію осад-  
ковъ, т. е. основаны на растворимости химическихъ соеди-  
неній. Примѣняя послѣднее правило главы IX, въ связи съ  
закономъ активныхъ массъ, легко показать, что раствори-  
мость даннаго электролита по реакціи



опредѣляется уравненіемъ

$$K_{\text{раств.}} = (R)^n \cdot (A) \quad . \text{ урavn. № 22}$$

для бинарнаго электролита послѣднее уравненіе прини-  
маетъ видъ

$$K_{\text{раств.}} = (\overset{+}{R})(\overset{-}{A}) \quad . \quad . \text{ урavn. № 22bis}$$

Законъ, выраженный уравненіями № 22 и 22 bis, носитъ на-  
званіе закона *постоянства произведенія растворимости*.

Изъ уравненій № 22 и 22 bis слѣдуетъ, что прибавка  
общаго іона къ раствору данной соли будетъ понижать ея  
растворимость. Впервые это слѣдствіе вывелъ В. Нернстъ и  
тѣмъ самымъ далъ объясненіе фактамъ давно извѣст-  
нымъ въ аналитической химіи, согласно которымъ избы-  
токъ реагента часто уменьшаетъ растворимость данной  
соли (напр. KCl понижаетъ растворимость TlCl). Нойесъ,  
при помощи уравненія № 22 bis провѣрилъ правило Нернста  
не только качественно, но и количественно для солей талія,  
свинца и др. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ не наступаетъ по-  
ниженія растворимости отъ прибавки (сравнительно концен-  
трированныхъ) растворовъ солей съ общимъ іономъ, въ такихъ  
случаяхъ всегда наблюдается химическое взаимодействіе

УДУНТ  
(ИПБТ)

между изучаемой солью и вновь прибавляемой съ образова-  
ніемъ комплекснаго іона.

§ 16. **Аддитивность свойствъ разбавленныхъ водныхъ раство-  
ровъ сильныхъ элентролитовъ.** Въ работѣ 1887 г. Арреніусъ  
указалъ, что аддитивность для электропроводности, плотности,  
окраски и др. свойствъ солей является простымъ слѣдст-  
віемъ теоріи электролитической диссоціаціи.

Аддитивность электропроводности разбавленныхъ рас-  
творовъ связана закономъ Кольрауша-Гитторфа съ излагае-  
мой теоріей.

Вальсонъ указалъ на аддитивность плотностей разбавлен-  
ныхъ растворовъ электролитовъ, послѣднюю онъ формули-  
ровалъ тѣмъ, что въ случаѣ любого общаго іона для рас-  
творовъ электролитовъ, образованныхъ одной и той же парой  
іоновъ, разность плотностей остается постоянной, т. е. остается  
постоянной для паръ: KCl и NaCl, KBr и NaBr, KNO<sub>3</sub> и  
NaNO<sub>3</sub>, или NaCl и NaBr, KCl и KBr, LiCl и LiBr и т. п.  
Арреніусъ указалъ, что правило Вальсона вытекаетъ какъ  
непосредственное слѣдствие его теоріи.

Окраска солей по теоріи Арреніуса слагается изъ окраски  
ея іоновъ и окраски молекулъ неіонизированныхъ. При без-  
цвѣтности одного изъ іоновъ остается въ очень разбавлен-  
номъ растворѣ только окраска второго іона; дѣйствительно,  
Оствальдъ нашелъ, что соли марганцовой кислоты даютъ  
въ очень разбавленныхъ растворахъ одинъ и тотъ же спектръ  
поглощенія, соответствующій іону MnO<sub>4</sub>.

К о н е ц ъ I ч а с т и .

НБ  
УДУНТ  
(ИПБТ)

Сканувала Онуфрієнко М.М.

НБ  
УДК  
(ІБТ)